CHEMICAL LIBRARY

1924. No. 8—10.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 108.

ACHTES BIS ZEHNTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
SALOMONSTRASSE 18b.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band für Deutschland G.-M. 15.—, England sh 15/-; Holland fl. 9.60; Schweiz Fr. 18.75; U.S.A. $ 3.40.

Ausgegeben im Oktober 1924.

Inhalt.

Seite

K. Elbs: Zur Kenntnis der Phentriazole. (Aus den Dissertationen von O. Hirschel, F. Wagner, K. Himmler, W. Täck, A. Henrich und K. Lehmann) 209

K. Elbs und M. Gaumer: I. Über die elektrochemische Reduktion von Nitrobenzylanilinen in schwach alkalischer Lösung 234

K. Elbs, H. Nacken und H. Hofmann: II. Über Dianilido-p-azoxystilben 240

S. I. Kanewskaja: Über ein neues Trennungsverfahren der wichtigsten Opiumalkaloide 247

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Gustav Heller: Über organische Thiosulfonsäuren. (Nach Versuchen von Johannes Quast und Kurt Bräue.) 257

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese des Divarins 275

A. Krüger: Über normales und basisches Kupfersulfat 278

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.

K. v. Auwers und A. Lohr: Über alkylierte und halogenierte Indazole 297

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b.

Zur Kenntnis der Phentriazole.

Von

K. Elbs.

(Aus den Dissertationen von **O. Hirschel, F. Wagner, K. Himmler, W. Türk, A. Henrich** und **E. Lehmann.**)

(Eingegangen am 2. Mai 1924.)

Über die allgemeinen Bildungsweisen der Phentriazole und im besonderen über ihre Darstellung durch elektrochemische Reduktion von o-Nitroazokörpern gaben K. Elbs u. W. Keiper[1]) und O. Hirschel[2]) eine kurze Übersicht. Im folgenden findet man über eine Reihe von Phentriazolen aus o-Nitroazokörpern nähere Angaben, hauptsächlich von präparativem Standpunkte aus.

1. Phenolphentriazole.

o-Nitrobenzolazophenol. 50 g o-Nitranilin werden unter Erwärmung in 375 g 20prozent. Salzsäure gelöst und unter Rühren in 500 g kaltes Wasser einfiltriert, wodurch man das Nitranilin sehr fein verteilt erhält. Die Mischung wird bei höchstens $+10^0$ durch Zugießen einer Lösung von 26,6 g Natriumnitrit in 125 g Wasser diazotiert und diese Diazolösung nach halbstündigem Stehen unter stetigem Rühren in eine Lösung von 33 g Phenol, 200 g kryst. Soda und 60 g kryst. Natriumacetat in 400 g Wasser einfiltriert. Nach einer Stunde wird der tief braunrote Niederschlag abgesaugt, mit heißem Wasser ausgewaschen und bei 50—100° getrocknet; die Ausbeute ist fast quantitativ und das Erzeugnis für weitere Verarbeitung genügend rein. Völlig rein erhält man das o-Nitroazophenol durch Umkrystallisieren aus verdünntem Sprit in dunkelroten Nadeln vom Schmp. 157°.

---

[1]) K. Elbs u. W. Keiper, dies. Journ. [2] 67, 580 (1905).

[2]) O. Hirschel, Diss. Gießen 1920.

Phenolphentriazol (I).[1] 30 g Nitrobenzolazophenol werden in einer Lauge aus 45 g Ätznatron und 500 g Wasser gelöst und unter Erwärmung und Schütteln allmählich mit 18 g Zinkstaub versetzt; Umschlag der roten Farbe in eine grünliche zeigt das Ende der Reduktion an. Man filtriert und fällt aus dem Filtrat durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure das Triazol als grauen Niederschlag, der abgenutscht, mit heißem Wasser ausgewaschen und durch Umkrystallisieren aus verdünntem, mit Essigsäure angesäuertem Sprit gereinigt wird. Lange, grauweiße Nadeln, fast unlöslich in Wasser, mäßig löslich in der Kälte, leicht in der Wärme in den üblichen organischen Lösungsmitteln; unzersetzt bei 219—220° schmelzend. Ausbeute 75—85% der berechneten Menge. Phenolphentriazol ist nur wenig saurer als das einfache Phenol, wird von Sodalösung nur wenig aufgenommen und aus seiner Lösung in Natronlauge durch überschüssige Kohlensäure vollkommen ausgefällt.

Dichlorphenolphentriazol, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N\\|\\N\end{smallmatrix}\rangle\underset{(1)}{N}C_6H_2\underset{(3,5)}{(Cl_2)}\underset{(4)}{OH}$,

entsteht in fast quantitativer Ausbeute beim Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von Phentriazol in Eisessig und bildet sich auch glatt bei der Einwirkung von Natriumhypochlorit auf eine alkalische Lösung des Phenols. Aus Eisessig weiße Nadeln, unzersetzt bei 230° schmelzend, fast unlöslich in Wasser, gut löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

0,1328 g gaben 0,1338 g AgCl, entsprechend 25,0% Cl.
$C_{12}H_7ON_3Cl_2$: berechnet 25,3% Cl.

Dibromphenolphentriazol, $C_6H_4N_3C_6H_2Br_2OH$. Gibt man zu einer kalt gesättigten Lösung von Phenolphentriazol in Eisessig Brom (2 Mol auf 1 Mol Phenol), so scheidet sich ein dicker Niederschlag aus; nach dem Abnutschen und Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man in sehr guter Ausbeute die Bromverbindung in langen, weißen, bei 223° schmelzenden Nadeln; mäßig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausgenommen in Wasser.

0,1615 g gaben 0,1654 g AgBr, entsprechend 43,6% Br.
$C_{12}H_7ON_3Br_2$: berechnet 43,4% Br.

[1]) Die Strukturformeln sind am Schluß der Arbeit, S. 232/33, zusammengestellt.

Anisolphentriazol, $C_6H_4N_3C_6H_4OCH_3$, bildet sich leicht und in guter Ausbeute beim Schütteln einer alkalischen Lösung von Phenolphentriazol mit Dimethylsulfat. Das graue Rohprodukt liefert, aus Äther umkrystallisiert, weiße Nadeln oder seidenartige Fäden, die bei 136° schmelzen und in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit blauer Fluorescenz sich lösen. Mit Salpetersäure in Eisessig nitriert erhält man Nitroanisolphentriazol, $C_6H_4N_3C_6H_3(NO_2)OCH_3$, in blaßgelben, bei 198° schmelzenden Nadeln, mäßig löslich in Sprit, leicht in heißem Eisessig.

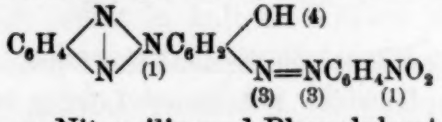
0,2169 g gaben 40,1 ccm N bei 20° und 744,5 mm, entspr. 21,2% N.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3N_4$:		Gefunden:
N	20,7	21,2%.

Versuche, mittels Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid den Benzoylrest in das Anisolphentriazol einzuführen, mißlangen.

Die Fähigkeit des Phenolphentriazols, mit Diazoverbindungen zu kuppeln, ist nur gering. Wenn man bedenkt, wie leicht das einfache Phenol nicht nur Mono-, sondern auch Dis- und Trisazoverbindungen liefert, so kann dieser Mangel nicht daran liegen, daß die p-Stellung zum Hydroxyl besetzt ist, sondern daran, daß sie durch den Phentriazolrest besetzt ist.[1]) Man erhält statt der normalen Azofarbstoffe mehr oder weniger Zwischenprodukte[2]), die sich leicht verändern. Die Kupplungsfähigkeit der diazotierten Amine zeigt nachstehende Reihenfolge: Anilin, p-Toluidin, p-Chloranilin, o-Nitranilin, Metanilsäure, Naphtionsäure, Sulfanilsäure, p-Dichloranilin, m-Nitranilin, p-Nitranilin, — derart, daß mit diazotiertem Anilin überhaupt nur unbeständige Zwischenprodukte, mit Sulfanilsäure kleine Mengen und nur mit p-Nitranilin befriedigend normale Azofarbstoffe zu erhalten sind.

m-Nitrobenzolazophenolphentriazol,



Aus diazotiertem m-Nitranilin und Phenolphentriazol in schwach

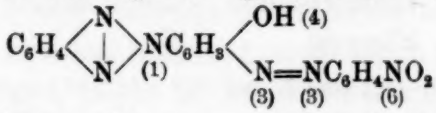
[1]) K. Himmler, Diss. Gießen 1922.

[2]) Dimroth u. Hartmann, Ber. 41, 4012 (1908); K. H. Meyer, Ber. 50, 1479 (1917).

alkalischer Lösung. Ausbeute schlecht; durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Xylol dunkelgelbes Krystallpulver, bei 225° schmelzend, schwer löslich in Alkohol und in verdünnter Natronlauge.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_3N_6$:		Gefunden:
C	60,0	59,5 %
H	3,3	3,6 „ .

p-Nitrobenzolazophenolphentriazol,

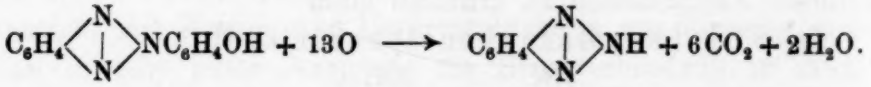


Analog dem obigen Isomeren in guter Ausbeute erhalten. Lebhaft braungelbes Krystallpulver aus Xylol; schwer löslich in Benzol und Xylol, in allen anderen Lösungsmitteln fast unlöslich; Natrium- und Kaliumsalz in Wasser sehr schwer löslich mit violettroter Farbe. Der Azokörper sintert bei etwa 275° zusammen und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen ohne deutlich zu schmelzen; beim Reiben wird er auffällig elektrisch, so daß das Pulver auseinanderstiebt und an trockenen Glaswänden fest anhaftet; diese Eigentümlichkeit besitzt auch die isomere m-Verbindung.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_3N_6$:		Gefunden:
C	60,0	59,7 %
H	3,3	3,6 „ .

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht die Acetylverbindung $C_6H_4N_3C_6H_3(OCOCH_3)N{=}NC_6H_4NO_2$; hellrotgelbes Krystallpulver aus Xylol, das bei 253° schmilzt und beim Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge glatt verseift wird.

Kaliumpermanganat oxydiert das Phenolphentriazol zum einfachen Phentriazol[1]),



Man löst 5 g Phenolphentriazol in 10 prozent. Natronlauge und versetzt tropfenweise mit einer Lösung von 16,5 g Permanganat in 500 g Wasser, erwärmt dann kurze Zeit bis zur Entfärbung, filtriert vom Braunstein ab und dampft das hell-

[1]) A. Henrich, Diss. Gießen 1923.

gelbe Filtrat stark ein. Hierauf säuert man mit verdünnter Schwefelsäure eben nur an und trennt das neben krystallisiertem Glaubersalz ausgeschiedene, bald erstarrende Öl ab. Durch Umkrystallisieren aus Benzol gewinnt man das Phentriazol in weißen Nadeln vom Schmp. 98°[1]); Ausbeute 40—50% der berechneten Menge.

Phentriazolsilber, $C_6H_4N_3Ag$, fällt als weißer Niederschlag aus auf Zusatz der berechneten Menge Silbernitratlösung zu einer heißen wäßrigen Phentriazollösung. Aus heißer verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert weiße, in Ammoniakflüssigkeit unlösliche Nadeln.

0,0103 g gaben 0,0064 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_4N_3Ag$:		Gefunden:
Ag	47,5	47,1 %.

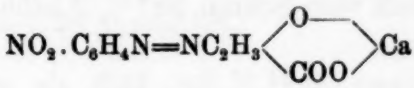
2. Salicylsäurephentriazol (II).

o-Nitrobenzolazosalicylsäure, $NO_2.C_6H_4N{=}NC_6H_3(OH)COOH$. Eine wie früher beschrieben gewonnene Lösung von diazotiertem o-Nitranilin wird bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur mit der berechneten Menge Salicylsäure in stets schwach alkalisch gehaltener Lösung gekuppelt. Nach einstündigem Stehen wird aus der annähernd klaren, blutroten Flüssigkeit die freie Azosäure durch verdünnte Salzsäure als hellbrauner Brei ausgefällt, der nach mehrmaligem Auskochen mit Wasser zur Entfernung von beigemischter Salicylsäure krystallin und dunkelbraun wird. Ausbeute etwa 80% der berechneten Menge. Aus Alkohol umkrystallisiert braunes, bei 273° schmelzendes Krystallpulver; schwer löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in Chloroform, mäßig löslich in heißem Sprit. 100 ccm kochendes Wasser lösen 0,28 g, 100 ccm kochender Sprit 7,18 g Nitrobenzolazosalicylsäure.

Von den Alkalisalzen der Azosäure löst sich das Ammoniumsalz ziemlich leicht in kaltem Wasser, das Natrium- und Kaliumsalz viel schwerer; die Salze des Calciums, Bariums und Magnesiums sind sehr schwer löslich. Als starke Säure fällt die Nitrobenzolazosalicylsäure aus den Lösungen von Calciumchlorid, Bariumchlorid und Magnesiumchlorid die be-

[1]) Ladenburg, Ber. 9, 222 (1876).

treffenden Salze als Niederschläge aus. Reine Stoffe erhält man, wenn man überschüssige Säure in verdünntes Ammoniak einträgt und das Filtrat mit den Lösungen der Metallchloride versetzt. o-Nitrobenzolazosalicylsaures Calcium,



ist ein gelbes Krystallpulver, wenig löslich in Wasser; wird beim Erwärmen auf 100° unter Abgabe des Krystallwassers rot, an feuchter Luft durch Wiederaufnahme allmählich wieder gelb.

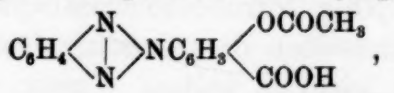
Salicylsäurephentriazol (II) erhält man in guter Ausbeute durch Reduktion von Nitrobenzolazosalicylsäure mit sehr verdünnter Natronlauge und Zinkstaub; das Ende der Reduktion kennzeichnet sich durch den Farbenumschlag des Gemisches aus Rot in Graugrün. Das aus dem Filtrat mit verdünnter Salzsäure als grauer Niederschlag ausgefällte Triazol bildet nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Sprit kleine, zusammengeballte, fast rein weiße Nadeln, die bei 305° schmelzen, in Wasser sehr schwer, in Sprit ziemlich leicht, in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichloräthylen und ähnlichen Chloriden kaum löslich sind. 100 ccm Wasser lösen bei 15° 0,025 g Salicylsäurephentriazol.

0,1527 g gaben 22,2 ccm N bei 18° und 749 mm.

Berechnet für $C_{13}H_9O_2N_3$:	Gefunden:
H 16,5	16,8 %.

Die Salze des Na, K, Ca, Ba und Mg mit der Säure sind mäßig löslich in kaltem Wasser und lassen sich alle durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser in farblosen Krystallen erhalten.

Acetylsalicylsäurephentriazol (Aspirinphentriazol),



entsteht in guter Ausbeute, wenn man Salicylsäurephentriazol mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid 4—5 Stunden am Rückflußkühler kocht. Beim Erkalten krystallisiert ein großer Teil der Acetylverbindung aus, der Rest wird durch Wasserzusatz gefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus essigsäurehaltigem Sprit weiße, bei 315° unter ganz geringer Zer-

setzung schmelzende Blättchen, die sich in Wasser schwer, in Alkohol ziemlich leicht lösen. 100 g Sprit nehmen kalt 0,332 g, kochend 1,148 g Aspirinphentriazol auf.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_4N_3$:		Gefunden:
C	60,6	61,0 %
H	3,7	4,2 „ .

o-Nitrobenzolazo-p-aminophenol (III) läßt sich nicht durch unmittelbare Kupplung gewinnen[1]); die Aminogruppe muß erst formyliert oder acetyliert werden. Man kocht 90 g technisches p-Aminophenol mit einer Mischung von 80 g Eisessig und 20 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflußkühler und krystallisiert die nach dem Erkalten erhaltene schmutziggrüne Krystallmasse unter Zusatz von Tierkohle aus wäßrigem, etwa 10 prozent. Alkohol um, wodurch man in 70 % der berechneten Menge annähernd farblose, bei 166° schmelzende Prismen von p-Acetaminophenol, $CH_3CONHC_6H_4OH$, erhält. 14 g in früher beschriebener Weise diazotiertes o-Nitranilin werden in eine eisgekühlte Lösung von 15 g p-Acetylaminophenol, 35 g kryst. Soda und 75 g kryst. Natriumacetat in 750 ccm Wasser einfiltriert; nach einer Stunde wird der ausgeschiedene rotbraune Azokörper abgenutscht und aus Sprit umkrystallisiert; Ausbeute 75—80 % der berechneten Menge an kleinen roten, bei 153—155° schmelzenden Krystallen von Nitrobenzolazoacetylaminophenol, $NO_2^{(2)}.C_6H_4^{(1)}N=N^{(1)}C_6H_3^{(5)}(NHCOCH_3)OH^{(2)}$.[2])

p-Aminophenolphentriazol (IV). 11 g Nitrobenzolazoacetylaminophenol werden mit einer Natronlauge aus 10 g Ätznatron und 300 ccm Wasser etwa 10 Minuten (Abspaltung der Acetylgruppe) gekocht und dann die auf 50° abgekühlte Lösung auf 3 g Aluminiumpulver gegossen; sobald die rote Färbung des Gemisches verschwunden ist, wird es in verdünnte Schwefelsäure einfiltriert. Das Triazol fällt als grauer Niederschlag aus, den man abnutscht, gut mit Wasser auswäscht, in siedendem Alkohol löst, dann mit Wasser verdünnt, bis eben eine

[1]) Zehl & Co., Chem. Zentralbl. 1903, II, 1227.

[2]) Ohne Zweifel ist die Azogruppe in o-Stellung zum Hydroxyl eingetreten, da die orientierende Wirkung des Hydroxyls die der Aminogruppe übertrifft; siehe: Henrich, Theorien der organischen Chemie, 3. Aufl., S. 151.

Fällung beginnt, und mit Tierkohle kocht. Das Filtrat scheidet beim Erkalten reines Aminophenolphentriazol in gelblichweißen, bei 282° schmelzenden Nädelchen ab; Ausbeute 65—75% der berechneten Menge.

0,1791 g gaben 0,4161 g CO_2 und 0,0792 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{10}ON_4$:		Gefunden:
C	63,7	63,4 %
H	4,5	4,9 „ .

Acetylaminophenolphentriazol, $C_6H_4N_3C_6H_3(NHCOCH_3)OH$, entsteht in sehr guter Ausbeute bei zweistündigem Kochen von Aminophenolphentriazol mit Eisessig und Essigsäureanhydrid. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Sprit gelblichweiße, bei 266° schmelzende Nadeln.

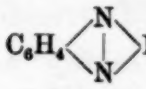
Acetylaminophenyläthylätherphentriazol, Phenacetinphentriazol (V) erhält man durch Erwärmen von Acetylaminophenolphentriazol mit der berechneten Menge sehr verdünntem Natriumalkoholat und Jodäthyl im Überschuß. Nach dem Abdestillieren von Alkohol und Jodäthyl krystallisiert man den Rückstand aus verdünntem Sprit um. Gelblichweiße, bei 184° schmelzende Nadeln oder bei langsamer Verdunstung des Alkohols gut ausgebildete, vierseitige Prismen; fast unlöslich in kochendem Wasser; 100 ccm Sprit lösen kalt 5,1 g, kochend 20,1 g Triazol.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_4$:		Gefunden:
N	18,4	18,2 % .

Phenacetinphentriazol wirkt vom Magen aus pharmakologisch zunächst ganz ähnlich wie einfaches Phenacetin; die Wirkung ist aber andauernder, was davon herrühren dürfte, daß die Ausscheidung durch den Harn etwa fünfmal so lange dauert, als beim Phenacetin. Wird die tägliche Einnahme von Phenacetinphentriazol länger als 8—10 Tage fortgesetzt, so stellen sich Vergiftungserscheinungen ein, die dem Phentriazolrest zugeschrieben werden müssen, über dessen Verbleib und Umwandlung im Organismus nichts bekannt ist. Ganz entsprechende Beobachtungen wurden gemacht bei dem pharmakologischen Vergleich zwischen Salicylsäure und Salicylsäurephentriazol sowie Aspirin und Aspirinphentriazol. Der Organismus baut die an den Phentriazolrest gebundenen

Verbindungen ebenso ab wie die einfachen, während nach einiger Zeit der Phentriazolrest Giftwirkungen entfaltet. Phenacetinphentriazol schmeckt ganz schwach säuerlich, Aspirinphentriazol schwach bitter, Salicylsäurephentriazol hat einen unangenehm bitteren, langanhaltenden Geschmack.

Versuche, das p-Aminophenolphentriazol oder seine Acetyl- bzw. Benzoylverbindung zum Chinonphentriazol,



zu oxydieren, blieben erfolglos.

o-Nitrobenzolazoresorcin (VI) erfordert bei seiner Darstellung Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen, weil das Resorcin leicht mehrfach kuppelt und eine Trennung von Mono- und Disazofarbstoff unbequem ist. 13,8 g o-Nitranilin, gelöst in 30 ccm konzentrierter Salzsäure und 30 ccm Wasser, dann mit 900 ccm Wasser verdünnt, werden mit 8 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser gelöst, bei -5^0 diazotiert und diese Flüssigkeit in eine auf etwa -10^0 abgekühlte Lösung von 11 g Resorcin in 30 g Ätznatron und 1500 ccm Wasser einfiltriert. Der rote Niederschlag wird sogleich abgenutscht, ausgewaschen und aus verdünntem Sprit umkrystallisiert. Rote, bei etwa 180^0 unter Zersetzung schmelzende Nadeln in sehr guter Ausbeute. Chlorbarium fällt aus der blutroten Lösung des Azokörpers in der eben ausreichenden Menge wäßrigem Ammoniak ein dunkelrotes Bariumsalz aus, das bei 100^0 getrocknet der Formel $(NO_2.C_6H_4N{=}NC_6H_3O_2)_2Ba$ entspricht.

0,2011 g gaben 0,1174 g $BaSO_4$, entsprechend 34,3% Ba.

$C_{24}H_{14}O_8N_6Ba$: berechnet 34,7% Ba.

Di-o-Nitrobenzoldisazoresorcin, $(NO_2.C_6H_4N{=}N)_2C_6H_2(OH)_2$, entsteht ohne Schwierigkeit in fast quantitativer Ausbeute, wenn man 28 g diazotiertes o-Nitranilin mit einer Lösung von 11 g Resorcin und 200 g kryst. Soda in 500 ccm Wasser kuppelt, den Niederschlag abnutscht und erst mit Wasser, dann mit etwas heißem Alkohol auswäscht und trocknet. Gelbes, krystallines Pulver, in den üblichen Lösungsmitteln fast unlöslich, nicht unzersetzt schmelzbar; auch in Alkalien nur langsam löslich nach dem Trocknen.

Resorcinphentriazol (VII). Man reduziert eine Lösung von 10 g Nitrobenzolazoresorcin in 10 g Ätznatron und 100 ccm Wasser mit Zinkstaub, bis die Rotfärbung in Grün umschlägt und filtriert in verdünnter Schwefelsäure ein. Den abgenutschten grauen Niederschlag krystallisiert man aus Sprit oder Eisessig um. Weiße, bei 188° schmelzende Nadeln, wenig in Wasser, gut in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich; 80 bis 90% der berechneten Ausbeute.

I. 0,1704 g gaben 27,2 ccm N bei 20,5° u. 742 mm, entspr. 18,2% N.
II. 0,1733 g „ 28,5 ccm N bei 19° u. 736 mm, entspr. 18,6% N.

	Berechnet für $H_{12}H_9O_2N_3$:	Gefunden: I.	II.
N	18,5	18,2	18,6%.

Dinitroresorcinphentriazol, $C_6H_4N_3C_6H(NO_2)_2(OH)_2$, entsteht in sehr guter Ausbeute, wenn man eine Lösung des Triazols in heißem Eisessig durch Zusatz von konzentrierter Salpetersäure nitriert. Aus Eisessig oder Essigsäureäthylester hellgelbe Nadeln, gegen 248° verkohlend und verpuffend, mäßig in kochendem Wasser, gut in den meisten anderen Lösungsmitteln löslich. Gibt mit kohlensauren Alkalien leicht lösliche Salze; daraus fällt Bariumchlorid ein rotgelbes, fast unlösliches Bariumsalz, das nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $C_6H_4N_3C_6H(NO_2)_2O_2Ba$ hat.

0,1656 g gaben 0,0858 g $BaSO_4$, entsprechend 30,4% Ba.

Berechnet für $C_{12}H_5O_6N_5Ba$:	Gefunden:
Ba 30,3	30,4%.

Etwas löslicher ist das ebenso zu gewinnende Kupfersalz $C_6H_4N_3C_6H(NO_2)_2O_2Cu$, goldgelbe Nadeln, schwer löslich in Ammoniak mit moosgrüner Farbe.

0,1020 g gaben 0,0210 g CuO, entsprechend 16,5% Cu.

Berechnet für $C_{12}H_5O_6N_5Cu$:	Gefunden:
Cu 16,9	16,5%.

Aus einer Lösung gleichmolekularer Mengen Triazol und Naphtalin in Aceton scheiden sich bei allmählichem Verdunsten hellgelbe, bei 242—243° schmelzende Nadeln von Dinitroresorcinphentriazol-naphtalin, $C_6H_4N_3C_6H(NO_2)_2(OH)_2 \cdot C_{10}H_8$, aus, die sich sehr leicht in ihre Bestandteile spalten.

0,1061 g gaben 0,0301 g Naphtalin, 0,0738 g Dinitroresorcinphentriazol.

Berechnet für $C_{12}H_{17}O_6N_5.C_{10}H_8$:		Gefunden:
Naphtalin	28,8	28,4 %
Nitrokörper	71,2	69,6 „ .

Dibromresorcinphentriazol, $C_6H_4N_3C_6H(Br_2)(OH)_2$, bildet sich leicht durch Bromierung des Triazols in Eisessiglösung. Lange weiße Nadeln aus Eisessig, viel schwerer löslich als das unsubstituierte Resorcinphentriazol; unzersetzt bei 206° schmelzend.

0,1299 g gaben 0,1288 g AgBr, entsprechend 42,2 % Br.

Berechnet für $C_{12}H_7O_2N_3Br_2$:		Gefunden:
Br	41,6	42,2 % .

Die Salze der Alkalien lösen sich leicht in Wasser, alle übrigen schwer oder gar nicht.

Resorcindiphentriazol (VIII). Um das Nitrobenzoldisazoresorcin in ausreichend löslicher Form zu erhalten, muß man es einer Vorbehandlung unterwerfen, indem man es in konzentrierter Schwefelsäure löst und durch Eingießen in sehr viel kaltes Wasser wieder ausfällt, absaugt, auswäscht und bei Zimmerwärme wieder trocknen läßt. Die Reduktion zum Triazol ist schwierig wegen leicht eintretender Oxydation durch Luftzutritt und Verschmierung und liefert nur 30—40 % der theoretischen Ausbeute. In eine Lösung von 25 g Azoverbindung in 250 g Wasser und 25 g Ätznatron trägt man allmählich Zinkstaub und Natronlauge aus 250 g Wasser und 25 g Ätznatron unter Erwärmung ein, bis die rotgelbe Färbung in Blaßgrün umschlägt und saugt dann sofort in eine mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Bisulfit beschickte Saugflasche ab. Der gelbgrüne Niederschlag wird mit Alkohol und Tierkohle gekocht, die filtrierte Lösung heiß mit Wasser verdünnt und der nach dem Erkalten ausgeschiedene Brei aus Alkohol umkrystallisiert; kleine gelbweiße Nadeln, die unter Zersetzung bei 196—198° schmelzen.

I. 0,1584 g gaben 33,2 ccm N bei 20° u. 740 mm, entspr. 23,6 % N.
II. 0,1779 g „ 37,2 ccm N bei 21° u. 740 mm, entspr. 23,6 % N.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}O_2N_6$:	Gefunden: I.	II.
N	24,4	23,6	23,6 % .

3. Aminobenzolphentriazole.

o-Nitrobenzolazoanilin, $NO_2.C_6H_4N{=}NC_6H_4.NH_2$, läßt sich nicht durch unmittelbare Kupplung von Anilin mit diazotiertem Nitranilin gewinnen; es wurde deshalb ein Verfahren benutzt, welches für die Darstellung von Aminoazobenzol patentiert ist.[1]) Statt mit Anilin wird mit Phenylaminomethansulfonsäure gekuppelt und hierauf der Methansulfonsäurerest abgespalten. Nach einer Vorschrift von Bucherer und Schwalbe[2]) erhält man phenylaminomethansulfonsaures Natrium, $C_6H_5.NH.CH_2.SO_3Na$, in guter Ausbeute, wenn man 38 g Formaldehydbisulfit in 150 ccm Wasser löst und mit 23,3 g Anilin auf dem Wasserbade langsam erwärmt; bei 55° verschwindet plötzlich das obenauf schwimmende Öl, und sobald die Temperatur 75° erreicht ist, stellt man die Lösung an einen kühlen Ort, wo nach 1—2 Tagen das phenylaminomethansulfonsaure Natrium auskrystallisiert, das man absaugt und bei Zimmertemperatur trocknet. Die erforderliche Formaldehydbisulfitverbindung verschafft man sich durch Auflösen von 80 g Trioxymethylen in 750 g käuflicher, etwa 40 prozent. Natriumbisulfitlauge auf dem Wasserbade; nach dem Erkalten setzt man den gleichen Raumteil Sprit zu und stellt über Nacht kalt, saugt dann die ausgeschiedene Krystallmasse ab und trocknet sie bei Zimmerwärme; ihre Zusammensetzung ist $HO.CH_2.O.SO_2Na.1H_2O$.

o-Nitrobenzolazoanilin, $NO_2^{(2)}.C_6H_4^{(1)}N{=}N^{(1)}C_6H_4^{(4)}.NH_2$. Eine Diazolösung aus 14 g o-Nitranilin, wie früher beschrieben hergestellt und auf −5° abgekühlt, wird in eine gleichfalls auf −5° bis −10° abgekühlte Lösung von 20,5 g phenylaminomethansulfonsaurem Natrium und 85 g krystallisiertem Natriumacetat in 400 ccm Wasser eingegossen. Die starke Kühlung ist notwendig, um zu verhindern, daß durch Formaldehydbisulfit beträchtliche Reduktion des Nitrodiazoniumsalzes zu Nitrobenzol eintritt, was Verschmierung begünstigt. Die schwarzbraune Fällung von Azoverbindung wird sogleich

---

[1]) Aktiengesellschaft für Anilinfarben, D.R.P. Nr. 131860, Kl. 22a, vom 3./5. 1899.

[2]) Ber. 39, 2798 (1906).

abgenutscht und mit einer Lösung von 100 g krystallisierter Soda in 1500 ccm Wasser erwärmt; erst löst sich die Nitrobenzolazophenylaminomethansulfonsäure auf, spaltet aber beim Kochen den Methansulfonsäurerest ab; das Nitrobenzolazoanilin fällt als roter Brei aus, der abgenutscht und aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert wird. Rote, bei 192—194° schmelzende Nadeln, in der Siedehitze in Alkohol leicht, in Benzol mäßig löslich. Ausbeute 80—85% der berechneten Menge.

Anilinphentriazol, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N\\|\\N\end{smallmatrix}\rangle NC_6H_4NH_2$ (1) (4). 5 g Nitrobenzolazoanilin werden mit 300 g Sprit zum Sieden erhitzt und allmählich (abwechselnd) 70 ccm konzentrierte Ammoniakflüssigkeit und 9 g Zinkstaub eingetragen; die Reduktion verläuft langsam und ist nicht zu Ende, wenn das rote Gemisch blaßgelb, sondern erst wenn es grün geworden ist. Man saugt heiß ab und versetzt das Filtrat mit 4 Raumteilen Wasser, wodurch das Phentriazol als grauer Brei ausfällt, der nach dem Abnutschen und Auswaschen für weitere Verarbeitung genügend rein ist. Völlig rein erhält man die Verbindung durch Auflösen in Essigsäure und Ausfällen mit Ammoniak oder durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Sprit; lange, gelbstichig weiße Nadeln, unzersetzt bei 155° schmelzend; Ausbeute 70—80% der berechneten Menge. Durch Diazotieren des Anilinphentriazols in sehr viel verdünnter Schwefelsäure und Umkochen erhält man das früher beschriebene Phenolphentriazol, $C_6H_4N_3C_6H_4OH$, vom Schmp. 217—219°.

Anilinphentriazoloxyd (IX) entsteht in sehr guter Ausbeute, wenn eine Lösung von 5 g Nitrobenzolazoanilin in 100 ccm Sprit mit 50 ccm gesättigter Schwefelammoniumlösung etwa $^1/_4$ Stunde gekocht wird; es scheidet sich ein gelber Brei aus, der abgenutscht, in 20 prozent. heißer Salzsäure gelöst und mit Tierkohle gekocht wird. Macht man das Filtrat mit Ammoniak alkalisch, so krystallisiert das Triazoloxyd in kleinen, gelbweißen Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Sprit fast rein weiß sind und bei 241—243° schmelzen.

o-Nitrobenzolazodimethylanilin, $NO_2.C_6H_4N=NC_6H_4N(CH_3)_2$, erhält man in fast quantitativer Ausbeute,

wenn man eine Lösung von 12 g Dimethylanilin in 20 ccm konzentrierter Salzsäure unter heftigem Rühren in eine Lösung von 80 g krystallisiertem Natriumacetat einlaufen läßt und zu dieser auf 0° abgekühlten Suspension eine aus 14 g o-Nitranilin hergestellte Diazolösung einfiltriert. Nach 3stündigem Stehen wird der rote Niederschlag abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert große rote, schillernde Blättchen, die bei 127° unzersetzt schmelzen. Leitet man in eine Lösung des Triazols in Benzol Chlorwasserstoffgas ein, so fällt das salzsaure Salz, $NO_2.C_6H_4N{=}NC_6H_4N(CH_3)_2.HCl$, als roter krystalliner Niederschlag aus; in Wasser ist die Verbindung unter geringer hydrolytischer Spaltung löslich und demgemäß auch aus dem Azokörper und konzentrierter Salzsäure leicht herstellbar.

Dimethylanilinphentriazol, $C_6H_4N_3C_6H_4N(CH_3)_2$. 10,8 g Nitrobenzolazodimethylanilin werden in 300 ccm kochendem Sprit gelöst und durch allmähliche Zugabe von Zinkstaub (12 g) und Natronlauge (50 g Ätznatron in 300 ccm Wasser) reduziert. Wenn nach 1—2 Stunden die rote Flüssigkeit entfärbt ist, gibt man noch etwa 100 ccm Wasser zu, nutscht nach dem Erkalten den braunen Brei ab und extrahiert ihn nach dem Trocknen (bei 80—100°) mit Acetylendichlorid. Aus diesem Lösungsmittel krystallisiert das Triazol in schönen, grüngelben Prismen, aus Äther ebenso, aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln; der Schmelzpunkt liegt durchweg bei 182 bis 183°. Die Ausbeute beträgt 60—70% der berechneten Menge. Die Fluorescenz der Lösungen in Acetylendichlorid, Benzol oder Äther ist beim Dimethylanilinphentriazol stärker als bei den meisten anderen Phentriazolen; auffällig ist auch die lebhaft gelbe Färbung des ganz reinen Stoffes, während die übrigen analogen Phentriazole gelbstichig oder fast rein weiß sind. Die Salze des Dimethylanilinphentriazols sind, wie zu erwarten, rein weiß. Dimethylanilinphentriazol löst sich in heißer, 20prozent. Salzsäure farblos auf; beim Erkalten krystallisiert das salzsaure Salz, $C_6H_4N_3C_6H_4N(CH_3)_2.HCl$, in langen farblosen, bei 208° schmelzenden Nadeln aus, die durch Wasser weitgehend hydrolytisch gespalten werden, was schon an der Gelbfärbung beim Befeuchten erkennbar ist. Durch den Eintritt des Phentriazolrestes wird also der basische

Charakter des Dimethylanilins viel mehr geschwächt als durch den des o-Nitrobenzolazorestes. Dementsprechend lagert sich Methyljodid auch nur schwierig an das Triazol an und das Trimethylphenylammoniumjodid-phentriazol, $C_6H_4N_3$ $C_6H_4N(CH_3)_3J$ — ein weißes, bei 209° schmelzendes Krystallpulver —, spaltet beim Versuche, es aus Wasser oder verdünntem Alkohol umzukrystallisieren, sich wieder in Dimethylanilinphentriazol und Jodmethyl.

Dimethylanilinphentriazoloxyd, $C_6H_4N_3OC_6H_4N(CH_3)_2$. Reduziert man Nitrobenzolazodimethylanilin mit Schwefelnatrium, so erhält man das Triazoloxyd stets verunreinigt durch gleichzeitig gebildetes Azoxybenzol-bis-azodimethylanilin und Aminobenzolazodimethylanilin, weshalb man besser Schwefelammonium als Reduktionsmittel benutzt. 12 g Nitrobenzolazodimethylanilin werden in 400 ccm Sprit heiß gelöst und nach Zusatz von 100 ccm gesättigter Schwefelammoniumlösung etwa 10 Minuten gekocht, wodurch die Färbung rotgelb wird; dann gibt man so viel heißes Wasser zu, bis eben eine Fällung beginnt und läßt erkalten. Das Triazoloxyd krystallisiert in fast quantitativer Ausbeute aus in langen gelben, bei 167° schmelzenden Nadeln. In heißem Eisessig löst es sich gelb, in Formalin hellgrün, und krystallisiert aus beiden Lösungsmitteln beim Erkalten in den nämlichen gelben Nadeln aus.

Aus einer Benzollösung des Triazoloxyds fällt Chlorwasserstoffgas das salzsaure Dimethylanilinphentriazoloxyd, $C_6H_4N_3OC_6H_4N(CH_3)_2.HCl$, als rein weißes, bei 187—188° schmelzendes Krystallpulver aus, das durch Wasser ebenso hydrolytisch gespalten wird, wie das entsprechende Salz des Triazols.

Versetzt man eine Lösung von 20 g Nitrobenzolazodimethylanilin in 600 ccm Sprit in einer Lösung von 70 g krystallisiertem Schwefelnatrium in 60 ccm Wasser und kocht eine Stunde lang, so entsteht auf Wasserzusatz ein gelbroter Niederschlag, den man absaugt, mit Wasser auswäscht und aus möglichst wenig kochendem Sprit umkrystallisiert. Beim Erkalten scheidet sich zunächst Aminobenzolazodimethylanilin (X) ab, das durch nochmalige Krystallisation aus Sprit gereinigt wird. Gelbrote Nadeln, bei 133—134° unzersetzt schmelzend und in den üblichen Lösungsmitteln gut löslich.

I. 0,2093 g gaben 0,5360 g CO_2 und 0,1180 g H_2O, entspr. 69,8% C und 6,3% H.
II. 0,1855 g gaben 0,4760 g CO_2 und 0,1032 g H_2O, entspr. 69,9% C und 6,2% H.
III. 0,2182 g gaben 46,5 ccm N bei 22° u. 741 mm, entspr. 23,9% N.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	69,9	69,8	69,9	— %
H	6,7	6,3	6,2	— „
N	23,3	—	—	23,9 „ .

Das Filtrat liefert nach dem Einengen rote Nadeln von Azoxybenzol-bis-azodimethylanilin (XI), die nach dem Umkrystallisieren aus Sprit bei 93—94° schmelzen.

I. 0,2628 g gaben 0,6611 g CO_2 und 0,1457 g H_2O, entspr. 68,6% C und 6,2% H.
II. 0,2821 g gaben 0,7065 g CO_2 und 0,1552 g H_2O, entspr. 68,3% C und 6,2% H.
III. 0,2218 g gaben 46,1 ccm N bei 23° u. 742 mm, entspr. 23,3% N.

	Berechnet für $C_{28}H_{26}ON_8$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	68,2	68,6	68,3	— %
H	5,7	6,2	6,2	— „
N	22,3	—	—	23,3 „ .

o-Nitrobenzolazodiphenylamin, $NO_2^{(2)}.C_6H_4^{(1)}N=NC_6H_4^{(1)}NHC_6H_5^{(4)}$. Eine Diazolösung aus 14 g o-Nitranilin wird bei 0° in eine Lösung von 17 g Diphenylamin in 150 ccm Sprit einfiltriert, während man unter heftigem Rühren allmählich 50—60 g krystallisiertes Natriumacetat einträgt. Nach einstündigem Stehen wird der rote Niederschlag abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und in einer verschlossenen Flasche mit einer kleinen Menge Alkohol übergossen, wodurch über Nacht einige Verunreinigungen ausgelaugt werden. Nach dem Abnutschen und Trocknen erhält man so die Verbindung für weitere Verwendung ausreichend rein in über 90% der berechneten Ausbeute. Aus Alkohol umkrystallisiert rote, bei 121° schmelzende Nadeln; 100 g Sprit lösen kalt 1,35 g, kochend 25,4 g Azokörper.

I. 0,1040 g gaben 0,2611 g CO_2 und 0,0490 g H_2O, entspr. 68,2% C und 5,3% H.

II. 0,1030 g gaben 0,2570 g CO_2 und 0,0370 g H_2O, entspr. 67,8% C und 4,2% H.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_2N_4$:	Gefunden: I.	II.
C	67,9	68,2	67,8 %
H	4,4	5,3	4,2 „

Chlorwasserstoffgas fällt aus einer alkoholischen Lösung des Amins das salzsaure Salz, $NO_2.C_6H_4N{=}NC_6H_4NHC_6H_5.HCl$, in schwarzblauen, metallglänzenden Kryställchen aus, die bei 135° unter Zersetzung schmelzen, an der Luft allmählich Salzsäure abgeben und durch Wasser hydrolytisch gespalten werden. Eine Lösung äquivalenter Mengen Amin und Pikrinsäure in Alkohol scheidet beim Verdunsten das Pikrat, $NO_2.C_6H_4N{=}NC_6H_4NHC_6H_5.C_6H_2(NO_2)_3OH$, in dunkel olivgrünen Krystallen aus, die leicht zersetzlich, aber aus Eisessig umkrystallisierbar sind.

0,3001 g gaben 0,1720 g Azoverbindung, 0,1381 g Ammoniumpikrat.
$C_{18}H_{14}O_2N_4.C_6H_2(NO_2)_3OH$: berechnet 0,1741 g Azoverbindung.
„ 0,1351 g $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$.

Erwärmt man eine Mischung aus 5 g Amin, 120 ccm Alkohol, 25 ccm Amylnitrit und 15 ccm Eisessig kurze Zeit, so scheidet sich beim Erkalten o-Nitrobenzolazodiphenylnitrosamin, $NO_2.C_6H_4N{=}NC_6H_4N(NO)C_6H_5$, in rotgelben Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Sprit bei 115° schmelzen. Die kochende alkoholische Lösung des Nitrosamins wird durch Schwefelammonium zu Diphenylaminphentriazoloxyd (Schmp. 185°), durch Zinkstaub und Natronlauge zu Diphenylaminphentriazol (Schmp. 137°) reduziert.

Diphenylaminphentriazol (XII). 5,4 g Nitrobenzolazodiphenylamin werden auf dem Wasserbade in 150 ccm Sprit gelöst und allmählich unter Schütteln eine Natronlauge aus 25 g Ätznatron und 150 ccm Wasser und 6—8 g Zinkstaub eingetragen, bis die Lösung grüngelb und der Schaum farblos geworden ist, hierauf das Gemisch durch einen Heißwassertrichter abgesaugt und abgekühlt. Nach einer halben Stunde hat sich das Triazol in gelbgrünen Blättchen ausgeschieden, die abgesaugt und aus Sprit umkrystallisiert werden. Hellgelbgrüne, bei 137° schmelzende Blättchen in einer Ausbeute von 50—55% der berechneten Menge, gut löslich in Alkohol

und Benzol. 100 ccm Sprit nehmen kalt 2,0 g, siedend 33,8 g Triazol auf.

0,1430 g gaben 0,3981 g CO_2 und 0,0620 g H_2O, entspr. 75,7% C und 4,9% H.

$C_{18}H_{14}N_4$: berechnet 75,5% C, 4,9% H.

Ersatz der Natronlauge durch Ammoniak verbessert die Ausbeute nicht. Die Untersuchung der Mutterlaugen zeigte, daß sie nicht nur erhebliche Mengen von o-Phenylendiamin und p-Aminodiphenylamin enthielten, entstanden durch reduktive Spaltung des Nitrobenzolazodiphenylamins, sondern auch Diphenylamin, dessen Bildung unklar ist, da bei der Reduktion keine Abspaltung von Ammoniak nachweisbar war.

Mit alkoholischer Salzsäure liefert Diphenylaminphentriazol das salzsaure Salz, $C_6H_4N_3C_6H_4NHC_6H_5.HCl$, in blaßgrünlichen Blättchen, die zwischen 158 und 165° unter Zersetzung schmelzen und sich sehr leicht hydrolytisch spalten. Dies gilt auch für das Pikrat $C_6H_4N_3C_6H_4NHC_6H_5.C_6H_2(NO_2)_3OH$; aus Alkohol oder Eisessig schöne, tief violette Nadeln.

0,2750 g gaben 0,1431 g $C_{18}H_{14}N_4$, 0,1330 g $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$.

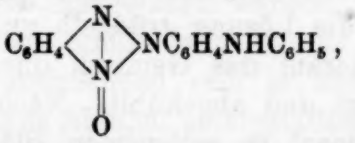
$C_{18}H_{14}N_4.C_6H_3(NO_2)_3OH$: berechnet 0,1440 g $C_{18}H_{14}N_4$.
„ 0,1230 g $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$.

Beim Kochen des Triazols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man fast quantitativ das Acetyldiphenylaminophentriazol, $C_6H_4N_3C_6H_3N(COCH_3)C_6H_5$; aus Eisessig umkrystallisiert farblose, bei 166° unzersetzt schmelzende Nadeln.

0,1470 g gaben 0,3961 g CO_2 und 0,0620 g H_2O, entspr. 73,1% C und 4,7% H.

$C_{20}H_{16}ON_4$: berechnet 73,2% C und 4,9% H.

Diphenylaminphentriazoloxyd,



erhält man fast quantitativ, wenn man 6 g Nitrobenzolazodiphenylamin in 200 ccm kochendem Sprit löst und 50—60 ccm Schwefelammonium zusetzt, die aus Rot in Gelbrot verfärbte Flüssigkeit nach Zugabe von etwas Wasser erkalten läßt, den

ausgeschiedenen Krystallbrei absaugt, auswäscht und aus Sprit umkrystallisiert. Rotgelbe, bei 185° schmelzende Nadeln, mäßig löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; 100 ccm Sprit nehmen kalt 0,3 g, kochend 27,0 g auf.

0,1120 g gaben 0,2971 g CO_2 und 0,0511 g H_2O, entspr. 71,7% C und 5,1% H.

$C_{18}H_{14}ON_4$: berechnet 71,5% C und 4,7% H.

Leitet man Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung des Triazoloxyds ein, so fällt das salzsaure Salz als blaß grüngelber krystalliner Niederschlag aus, der schon an trockener Luft Salzsäure abgibt, unter Zersetzung zwischen 180° und 190° schmilzt und mit Wasser sich sofort hydrolytisch spaltet. Die heiße alkoholische Lösung des Triazoloxyds liefert mit Eisessig und Amylnitrit das Diphenylnitrosaminphentriazoloxyd, $C_6H_4N_3OC_6H_4N(NO)C_6H_5$, in gelben Prismen, die aus Sprit umkrystallisiert bei 154—155° unter Zersetzung schmelzen und durch Schwefelammonium in alkoholischer Lösung zum Diphenylaminphentriazoloxyd reduziert werden.

Diphenylnitrosaminphentriazol, $C_6H_4N_3C_6H_4N(NO)C_6H_5$, bildet sich in sehr guter Ausbeute, wenn eine kalte alkoholische Lösung von 4 g Triazol in 100 ccm Sprit mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure und 3,5 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser versetzt und später noch mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt wird. Man nutscht nach einigen Stunden den Niederschlag ab, wäscht gründlich mit Wasser aus und krystallisiert aus Sprit um. Farblose, schimmernde Nadeln, die unter Zersetzung bei 178° schmelzen, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sich schwer lösen, bei längerem Kochen sich zersetzen und am leichtesten aus Aceton in langen hellgelben Nadeln sich abscheiden.

0,1380 g gaben 0,3461 g CO_2 und 0,0501 g H_2O, entspr. 68,4% C und 4,1% H.

$C_{18}H_{13}ON_5$: berechnet 68,6% C und 4,1% H.

Durch Chlorwasserstoff lagert sich das Diphenylnitrosaminphentriazol in heißer benzolischer Lösung um in p-Nitrosodiphenylaminphentriazol, $C_6H_4N_3C_6H_4\overset{(1)}{N}HC_6H_4\overset{(4)}{N}O$; aus Sprit braungrüne, bei 149° unzersetzt schmelzende Nadeln, deren Lösung oder Schmelze tiefgrün ist.

0,1210 g gaben 0,2801 g CO_2 und 0,0471 g H_2O, entspr. 68,2% C und 4,7% H.

$C_{18}H_{13}ON_5$: berechnet 68,6% C und 4,1% H.

Durch Schwefelammonium wird die siedende alkoholische Lösung entfärbt und beim Erkalten krystallisiert p-Aminodiphenylaminphentriazol, $C_6H_4N_3C_6H_4\underset{(1)}{N}HC_6H_4\underset{(4)}{N}H_2$, in hellgelben Blättchen aus, die bei 132° unzersetzt schmelzen und am Licht sich dunkler färben. Das Amin ist ohne Schwierigkeit diazotierbar und kuppelt dann zu Azofarbstoffen.

Beim Nitrieren des Diphenylaminphentriazols erhält man Gemische von Nitrokörpern, die je nach den Versuchsbedingungen von zwei bis fünf Nitrogruppen enthalten. Es wurden deshalb, um zunächst einmal die Eigenschaften einer Nitroverbindung dieser Art kennen zu lernen, die beiden folgenden Triazole dargestellt.

2,4-Dinitrodiphenylaminphentriazol, $C_6H_4N_3C_6H_4\underset{(1)}{N}HC_6H_3\underset{(2,4)}{(NO_2)_2}$. 10,5 g Anilinphentriazol und 10 g 2,4-Dinitrochlorbenzol werden unter Zugabe von 5 g geschmolzenem Natriumacetat mit 75 g Sprit 4 Stunden gekocht, nach dem Erkalten der Krystallbrei abgenutscht und aus Eisessig umkrystallisiert. Sehr gute Ausbeute an dunkelgelben, bei 211° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln.

2,4,6-Trinitrodiphenylaminphentriazol, $C_6H_4N_3C_6H_4\underset{(1)}{N}HC_6H_2\underset{(2,4,6)}{(NO_2)_3}$, wird auf die gleiche Weise und gleichfalls in guter Ausbeute gewonnen aus 2,1 g Anilinphentriazol, 3,4 g Pikrylchlorid und 5 g Natriumacetat. Derbe, braungelbe, bei 223° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

Während Dinitro- und Trinitrodiphenylamin noch keine deutlich sauren Eigenschaften aufweisen, zeigen das Dinitro- und noch ausgesprochener das Trinitrodiphenylaminphentriazol mit Ammoniumcarbonatlösung Salzbildung; es wird also der saure Charakter durch den Eintritt der Phentriazolgruppe sichtlich verstärkt; damit stimmt die Beobachtung, daß das Dimethylanilinphentriazol weit schwächer basisch ist, als das Dimethylanilin.

Nitriert man Dinitro- und Trinitrophentriazol kräftig, so erhält man ein Gemisch der nämlichen beiden Pentanitro-

diphenylaminphentriazole, die auch als Enderzeugnis der Nitrierung von Diphenylaminphentriazol auftreten. Das Gemisch dieser Pentanitroverbindungen ist sowohl für sich als auch in Form von Salzen nur langwierig zu trennen.[1])

Pentanitrodiphenylaminphentriazol vom Schmelzpunkt 244°: $C_6H_4N_3C_6H(NO_2)_2\underset{(I)}{N}HC_6H_2\underset{(2,4,6)}{(NO_2)_3}$. Gelbe Nadeln aus Eisessig; sehr schwer löslich in Sprit, Äther, Essigester, Chloroform und Benzol, etwas leichter in siedendem Eisessig und in Aceton. Das Ammoniumsalz, $C_6H_4N_3C_6H(NO_2)_2N(NH_4)C_6H_2(NO_2)_3$, bildet rote Krystallkrusten, löslich in Wasser, Sprit und Aceton. Gibt beim Kochen seiner Lösung langsam Ammoniak ab, ebenso beim Erwärmen in trockenem Zustande. 100 ccm Wasser nehmen bei 15° 0,10 g, bei 100° 2,02 g Ammoniumsalz auf.

Pentanitrodiphenylaminphentriazol vom Schmelzpunkt 249°: $C_6H_5H_3C_6H(NO_2)_2NHC_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Blättchen aus Eisessig, tiefer gelb als die citronengelben Nadeln vom Schmp. 244° und in Eisessig etwas schwerer löslich. Das rote Ammoniumsalz, $C_6H_4N_3C_6H(NO_2)_2N(NH_4)C_6H_2(NO_2)_3$, dagegen ist es etwas leichter löslich als das vorhergehende; 100 ccm Wasser nehmen bei 15° 0,13 g, bei 100° 2,35 g auf. Sonst aber sind die beiden Ammoniumsalze ebenso wie die beiden Pentanitrokörper in jeder Hinsicht zum Verwechseln ähnlich, desgleichen ihre Salze mit Ca, Ba und Mg. Auf übliche Weise sind die Nitrokörper nicht acetylierbar. Man wird den beiden Pentanitrodiphenylaminphentriazolen die Formeln

$$C_6H_{\underset{(4)}{4}}N_3C_6H(NO_2)_{\underset{(2,4)}{2}}N\underset{(1)}{H}C_6H_2(NO_2)_{\underset{(2,4,6)}{3}} \quad \text{und} \quad C_6H_4N_3C_6H(NO_2)_{\underset{(3,5)}{2}}N\underset{(1)}{H}C_6H_2(NO_2)_{\underset{(2,4,6)}{3}}$$

zuschreiben müssen, es fehlen aber vorerst alle Anhaltspunkte zur Entscheidung, welche dieser Formeln dem einen, welche dem anderen Nitrokörper zukommt.

I. Bei 244° schmelzendes Pentanitrodiphenylaminphentriazol:

Magnesiumsalz:

1,0924 g gaben 0,1910 g $Mg_2P_2O_7$, entspr. 2,3% Mg.

$C_{36}H_{14}O_{30}N_{18}Mg$: berechnet 2,4% Mg.

---

[1]) Näheres in der Diss. von Ludwig Kögel, Gießen 1923.

Nitrotriazol: 0,1726 g Substanz:

Berechnet für $C_{18}H_8O_{10}N_9$:		Gefunden:
C	42,3	42,1 %
H	1,8	1,8 „ .

II. Bei 249° schmelzendes Pentanitrodiphenylaminphentriazol:

Magnesiumsalz:

2,1340 g gaben 0,2213 g $Mg_2P_2O_7$, entspr. 2,4% Mg.
$C_{36}H_{14}O_{20}N_{18}Mg$: berechnet 2,4% Mg.

Nitrotriazol: 0,1579 g Substanz:

Berechnet für $C_{18}H_8O_{10}N_9$:		Gefunden:
C	42,3	42,0 %
H	1,8	1,9 „ .

Der Versuch, aus Äthyldiphenylamin das Äthyldiphenylaminphentriazol darzustellen, scheiterte an der mangelhaften Kupplungsfähigkeit dieser Base mit diazotiertem o-Nitranilin. Mit diazotierter Sulfanilsäure kuppelt übrigens salzsaures Äthyldiphenylamin in Gegenwart von Natriumacetat zwar langsam, aber befriedigend und durch Salzsäurezusatz scheidet sich die freie Säure $C_6H_5N(C_2H_5)C_6H_4N{=}NC_6H_4SO_3H$ in schwarzblauen, metallglänzenden Schuppen ab; als Indicator läßt sich die Verbindung wie Methylorange verwenden; der Farbenumschlag erfolgt durch Säure von Braungelb nach Violett.

Das bisher noch nicht beschriebene salzsaure Äthyldiphenylamin, $(C_6H_5)_2N(C_2H_5).HCl$, krystallisiert aus der Lösung des Amins in warmer Salzsäure in farblosen Nadeln, die sich in Alkohol leicht, in Äther ziemlich schwer lösen.

Der Gehalt des Salzes an Salzsäure wurde durch Erwärmen mit einem Überschuß von n/10-Natronlauge und Zurücktitrieren mit n/10-Salzsäure mit Methylorange als Indicator ermittelt.

Berechnet für $C_{14}H_{15}N.HCl$:		Gefunden:
HCl	15,6	15,1 %.

Kaltes Wasser bewirkt nur geringfügige hydrolytische Spaltung, und auch das trockene Salz ist luftbeständig und gibt erst beim Erwärmen langsam Chlorwasserstoff ab; Äthyldiphenylamin ist also erheblich stärker basisch als Diphenylamin.

4. Naphtol- und Naphtylaminphentriazole.

o-Nitrobenzolazo-α-naphtol (XIII). 50 g o-Nitranilin in früher beschriebener Weise diazotiert und bei höchstens

+10° in eine Lösung von 50 g α-Naphtol in 100 ccm Sprit und 60 g Natriumacetat und 200 g kryst. Soda in 200 g Wasser einfiltriert, werden nach einstündigem Stehen abgenutscht und die bei Zimmerwärme getrocknete Masse aus siedendem Xylol umkrystallisiert. In sehr guter Ausbeute rote, bronzeglänzende, flache Nadeln, die bei 244—245° unter Zersetzung schmelzen und in den üblichen Lösungsmitteln in der Kälte schwer, in siedendem Xylol und Amylalkohol leicht löslich sind.

α-Naphtolphentriazol, $C_6H_4N_3C_{10}H_6OH$, erhält man in 70% der berechneten Ausbeute durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak in alkoholischer Lösung, ähnlich wie beim Anilinphentriazol beschrieben ist. Aus Alkohol oder Eisessig warzenförmig angeordnete, blaß rötliche Nadeln, die bei 204° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, ziemlich leicht löslich sind; die meisten Lösungen, am stärksten ätherische, fluorescieren blau. In Sodalösung ist das Triazol unlöslich, mit Natronlauge entsteht ein leicht lösliches, blaßgelbes Salz.

β-Nitroso-α-naphtolphentriazol (XIV). Zu einer kochenden Lösung von 5 g Naphtolphentriazol und 7 g (wasserfreiem) Chlorzink in 50 ccm Sprit tropft man eine wäßrige Lösung von 3 g Natriumnitrit, saugt nach dreistündigem Kochen das ausgeschiedene gelbrote Zinksalz ab, wäscht es mit Wasser aus und verreibt es mit warmer, verdünnter Schwefelsäure.

0,9843 g gaben 0,1138 g ZnO, entsprechend 9,8% Zn.

Berechnet für $C_{32}H_{18}O_4N_8Zn$:		Gefunden:
Zn	10,1	9,8%.

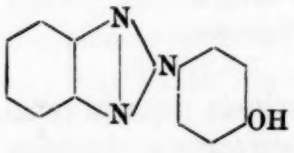
Den braungrünen Brei des Nitrosonaphtols nutscht man ab und erhält etwa 80% der berechneten Menge aus verdünntem Sprit als grünlichgelbes bis ockerfarbenes Krystallpulver, das unscharf, aber ohne nennenswerte Zersetzung bei 154—156° schmilzt. Gut ausgebildete Krystalle konnten auch aus den anderen üblichen Lösungsmitteln nicht gewonnen werden. Das Nitrosotriazol bildet einen grünen Eisenoxydullack von ähnlichen Eigenschaften wie das Naphtolgrün B.

o-Nitrobenzolazo-α-naphtylamin, $NO_2C_6H_4N{=}NC_{10}H_6NH_2$, bildet sich in sehr guter Ausbeute beim Einfiltrieren einer Diazolösung aus 50 g o-Nitranilin in eine Lösung von 50 g α-Naphtylamin und 120 g kryst. Natriumacetat. Nach

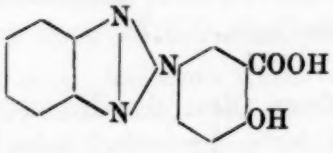
24 stündigem Stehen wird der ausgeschiedene Azokörper abgenutsch, ohne Erwärmung getrocknet und aus Xylol umkrystallisiert. Große Krystallwarzen aus schwarzbraunen, metallisch schimmernden Nadeln, die bei 170° schmelzen und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sich ziemlich schwer lösen.

α-Naphtylaminphentriazol, $C_6H_4N_3C_{10}H_6NH_2$. Reduziert man die alkoholische Lösung des Nitroazokörpers mit Zinkstaub und Ammoniak, saugt ab und säuert das heiße Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an, so scheidet sich das schwefelsaure Salz des Triazols in gelbstichig weißen Nadeln aus; die Ausbeute wird dadurch etwas beeinträchtigt, daß stets merkliche Mengen von o-Phenylendiamin und p-Naphtylendiamin nebenbei entstehen. Das freie Naphtylaminphentriazol löst sich ziemlich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit mehr oder weniger deutlicher, grünblauer Fluorescenz und krystallisiert aus Alkohol in gelblichweißen, bei 150° schmelzenden Nadeln. Es ist leicht diazotierbar und kuppelt mit den gewöhnlichen Komponenten gut. Die entstehenden Azofarbstoffe unterscheiden sich in ihren Eigenschaften nur wenig von denen, die vom einfachen Naphtylamin statt vom Naphtylaminphentriazol abstammen. Der Vergleich erstreckte sich auf die Kupplungsprodukte mit β-Naphtol, α-Naphtylamin, Naphtionsäure, Schäffersäure, R-Säure und G-Säure.

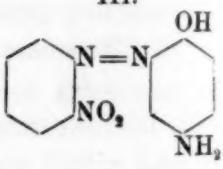
I.



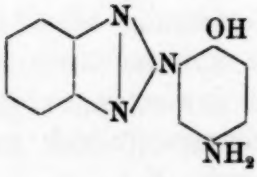
II.



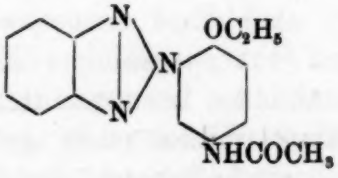
III.



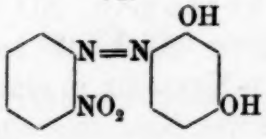
IV.



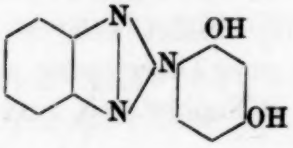
V.



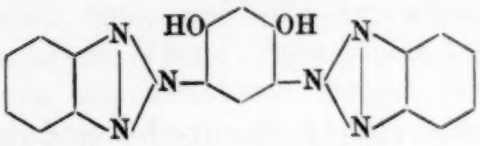
VI.



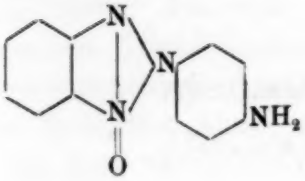
VII.



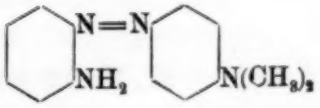
VIII.



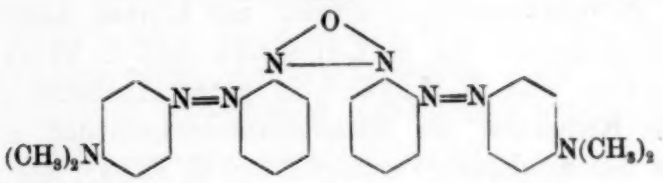
IX.



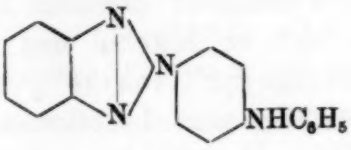
X.



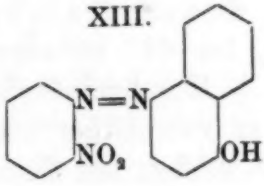
XI.



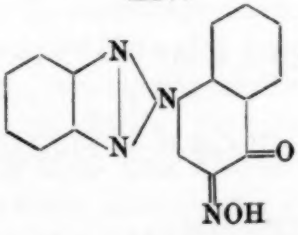
XII.



XIII.



XIV.



Chemisches Univ.-Laboratorium Gießen, im März 1924.

I. Über die elektrochemische Reduktion von Nitrobenzylanilinen in schwach alkalischer Lösung.

Von

K. Elbs und **M. Gaumer.**[1])

(Eingegangen am 2. Mai 1924.)

Die Nitrobenzylaniline wurden mit kleinen Abänderungen nach den Angaben von E. Lellmann und C. Stickel[2]) und E. Lellmann und N. Mayer[3]) in guter Ausbeute gewonnen und ihre Reduktion an Nickeldrahtnetzkathoden nach dem mehrfach beschriebenen Verfahren von K. Elbs[4]) durchgeführt.

1. Dianilidoazoxystilben aus p-Nitrobenzylanilin. Reines, bei 69° zu einer roten Flüssigkeit uzersetzt schmelzendes p-Nitrobenzylanilin löst sich in Alkohol und Benzol leicht, in Petroläther mäßig; 100 ccm Sprit von 94% nehmen bei 18° 2,56 g, bei Siedehitze 47,97 g auf. In schwach alkalischer Lösung entsteht an der Kathode nicht, wie zu erwarten, Azoxybenzylanilin:

1. $2\,C_6H_5NH.\underset{(1)}{C}H_2C_6H_4\underset{(4)}{N}O_2 + 6\,H$

$$\longrightarrow C_6H_5NH.\underset{(1)}{C}H_2C_6H_4\underset{(4)}{N}\overset{O}{\text{—}}\underset{(4)}{N}C_6H_4\underset{(1)}{C}H_2.NHC_6H_5 + 3\,H_2O,$$

sondern Dianilidoazoxystilben:

2. $2\,C_6H_5NH.\underset{1}{C}H_2C_6H_4\underset{4}{N}O_2 + 2\,H$

$$\longrightarrow C_6H_5NH.\overset{C_6H_4N\overset{O}{\text{—}}NC_6H_4}{C}\text{=}\text{=}\text{=}\overset{}{C}.NHC_6H_5 + 3\,H_2O.$$

---

[1]) M. Gaumer, Diss. Gießen 1901.

[2]) E. Lellmann u. C. Stickel, Ber. **19**, 1604 (1886).

[3]) E. Lellmann u. N. Mayer, Ber. **25**, 3582 (1892).

[4]) K. Elbs, Übungsbeispiele für die elektrochemische Darstellung chemischer Präparate, 2. Aufl. Verlag W. Knapp, Halle 1911, S. 95—110.

Kathodenflüssigkeit: 50 g p-Nitrobenzylanilin, gelöst in 600 ccm siedendem Sprit, und 10 g krystallisiertes Natriumacetat, gelöst in 30 ccm Wasser; Stromdichte 4 A/qdm; Stromzufuhr 10% über die berechnete Menge; ständiges Sieden. Nach dem Erkalten wird der den Kathodenraum füllende braungelbe Krystallbrei von Rohstilben abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert; Ausbeute an reinem, bei 223° unzersetzt schmelzendem Dianilidoazoxystilben fast quantitativ. Infolge der Schwerlöslichkeit des Azoxystilbens in wäßrigem Alkohol geht die Reduktion kaum weiter zur Azo- und Hydrazoverbindung; aus dem nämlichen Grunde verschlechtert eine Kathode aus Kupferdrahtnetz statt aus Nickel das Ergebnis nur wenig.

Die Analyse kann keine sichere Entscheidung bringen, ob als Reduktionsprodukt Azoxybenzylanilin nach Gleichung 1 oder Dianilidoazoxystilben nach Gleichung 2 entstanden ist.

Berechnet für Azoxybenzylanilin $C_{26}H_{24}N_4O$:
C = 76,5%, H = 5,9%, N = 13,7%.

Berechnet für Dianilidoazoxystilben $C_{26}H_{20}N_4O$:
C = 77,2%, H = 5,0%, N = 13,8%.

Gefunden: C = 76,8%, H = 5,4%, N = 13,9%.

Entscheidend ist jedoch die Messung der Stromzufuhr, die scharf beweist, daß auf 2 Mol. Nitrobenzylanilin nur 2 At. H zur quantitativen Bildung des Reduktionsproduktes verbraucht werden.

p-Dianilidoazoxystilben (I)[1]) krystallisiert in gelbroten, bei 223° schmelzenden, bronzeglänzenden Blättchen, löst sich in Wasser gar nicht, in Äther, Petroläther und Chloroform nur spurenweise, in Methyl- und Äthylalkohol auch bei Siedehitze nur wenig, in kaltem Benzol und Eisessig schwer, in der Siedehitze ziemlich leicht. 100 ccm Sprit nehmen bei 21° 0,033 g, bei 78° 0,066 g des Stilbens auf.

2. o-Nitrobenzylanilin läßt sich, unterschiedlich von der p-Verbindung, in üblicher Weise kathodisch zu Azoxy-, Azo- und Hydrazobenzylanilin reduzieren. Die Ausbeuten sind befriedigend, die Bildung von Aminobenzylanilin bleibt unerheblich. Günstig ist die gute Löslichkeit; 100 ccm Sprit lösen bei 16° 4,531 g, beim Sieden sehr große Mengen; auch Äther, Benzol und Chloroform lösen die Nitrobase reichlich.

[1]) Siehe die Formeln am Schluß der Arbeit, S. 239.

o-Azoxybenzylanilin (II) erhält man auch bei vorsichtiger Reduktion durch Zufuhr der berechneten Strommenge nicht einheitlich, sondern stets gemischt mit Azobenzylanilin, und in geringerem Grade trifft dies auch für die Azoverbindung zu; diese läßt sich zudem nicht von der beigemischten Azoxyverbindung befreien durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure, da die Umlagerung in Oxyazobenzylanilin trotz freier p-Stellung nicht gelingt. Man muß also Azoxy- und Azoverbindung trennen, was mittels verdünnten Alkohols befriedigend geht, da die Azoxyverbindung darin erheblich leichter sich löst als die Azoverbindung. o-Azoxybenzylanilin bildet aus verdünntem Alkohol fast farblose, unzersetzt bei 81° schmelzende Nadeln, aus Petroläther, der schwer löst, derbe Krystalle.

0,1235 g gaben 14,7 ccm N bei 21° und 748 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{24}ON_4$:	Gefunden:
N 13,7	13,6 %.

o-Azobenzylanilin krystallisiert aus Alkohol in gelbroten, bei 142° schmelzenden Nadeln und ist in den üblichen Lösungsmitteln durchweg schwerer löslich als die Azoxyverbindung.

0,1530 g gaben 19,3 ccm N bei 20° und 746 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{26}N$:	Gefunden:
N 14,3	14,3 %.

o-Hydrazobenzylanilin oxydiert sich schon während der Elektrolyse trotz lebhafter kathodischer Wasserstoffentwicklung an der Obfläche der Kathodenflüssigkeit; man saugt diese deshalb noch während des Stromdurchgangs in eine mit mäßig konzentrierter Salzsäure und etwas Natriumbisulfit beschickte Flasche über behufs Umlagerung in Benzidin. Das salzsaure Salz bleibt in Lösung und die durch Ammoniak in dicken hellgrauen Flocken ausgefällte Benzidinbase ist sehr veränderlich, unlöslich in Benzol und Petroläther, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther. Aus Alkohol mehr oder minder braun gefärbte Blättchen, die bei etwa 75° schmelzen und am Licht sich allmählich schwärzen. Diazotiert und mit R-Salz gekuppelt erhält man einen tiefroten Disazofarbstoff, der auf Wolle und Baumwolle sehr gut aufzieht.

3. o-Nitrobenzyl-o-toluidin erhält man nach den oben erwähnten Vorschriften in über 90% der berechneten Ausbeute. Die Base ist in Benzol, Äther und Eisessig gut löslich; 100 ccm Sprit lösen bei 16° 1,34 g, in der Siedehitze weit mehr. Aus Alkohol umkrystallisiert kleine, grünlichgelbe, bei 96—97° schmelzende Prismen.

Bei der kathodischen Reduktion bilden sich stets Azoxy- und Azoverbindung nebeneinander, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol, worin die Azoxyverbindung leichter löslich ist, ziemlich umständlich zu trennen sind. Die weitere Reduktion zur Hydrazoverbindung ist stets von einer erheblichen Bildung von o-Aminobenzyl-o-toluidin begleitet.

o-Azoxybenzyl-o-toluidin (III). Hellgelbe, bei 128° schmelzende Blättchen, in Alkohol, Äther und Benzol gut, in Petroläther schwieriger löslich; die der Struktur nach mögliche Umlagerung durch konzentrierte Schwefelsäure in Oxyazobenzyltoluidin gelingt nicht.

0,3419 g gaben 40 ccm N bei 23° und 750 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{28}ON_4$:	Gefunden:
N 12,9	13,1%.

o-Azobenzyl-o-toluidin,

$$CH_3.C_6H_4NH.CH_2.C_6H_4N{=}NC_6H_4.CH_2.NHC_6H_4.CH_3$$
$$(1)\quad (2)\quad (1)\quad (2)\quad (2)\quad (1)\quad (2)\quad (1)$$

Ziegelrote Nädelchen, bei 160° unzersetzt schmelzend, mäßig löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, leichter in Benzol.

0,1730 g gaben 20,9 ccm N bei 22° und 748 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{28}N_4$:	Gefunden:
N 13,4	13,6%.

o-Hydrazobenzyl-o-toluidin. Weißes, bei 184° schmelzendes Krystallpulver, an der Luft ziemlich beständig, in Alkohol mäßig, in Äther und Petroläther schwer löslich. Heiße Salzsäure lagert zum Di-ω-o-tolylamino-o-tolidin:

$$CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_3(NH_2)—C_6H_3(NH_2).CH_2.NH.C_6H_4.CH_3,$$

um; dieses Benzidin bildet mit Salzsäure und Schwefelsäure in Wasser leicht lösliche Salze; die freie Base ist unbeständig und verschmiert leicht.

4. o-Nitrobenzyl-p-toluidin verhält sich bei der kathodischen Reduktion fast genau wie das o-Nitrobenzyl-o-toluidin.

o-Azoxybenzyl-p-toluidin krystallisiert aus Alkohol in hellgelben, bei 99° schmelzenden Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol und ist durch Schwefelsäure nicht umlagerbar zu Oxyazobenzyltoluidin.

0,1832 g gaben 21,1 ccm N bei 19° und 752 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{28}ON_4$:		Gefunden:
N	12,9	13,2 %.

o-Azobenzyl-p-toluidin. Gelbrote, bei 127° schmelzende Nadeln aus Alkohol.

0,0983 g gaben 11,9 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{28}N_4$:		Gefunden:
N	13,4	13,7 %.

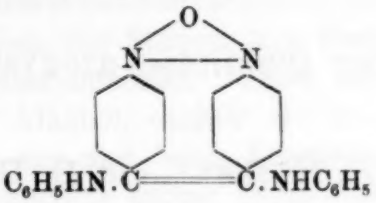
o-Hydrazobenzyl-p-toluidin. Wenn nach überschüssiger Stromzufuhr die Kathodenflüssigkeit farblos geworden ist, saugt man sie in eine schweflige Säure enthaltende Flasche über, kühlt stark und filtriert den in farblosen Nadeln abgeschiedenen Hydrazokörper rasch ab unter Deckung mit Alkohol–Petroläther. Die Verbindung ist mäßig löslich in Alkohol und Petroläther und schmilzt bei 104°; bei der Umlagerung durch Säuren entsteht nicht das entsprechende Benzidin, sondern eine kompliziertere Substanz. Heiße verdünnte Schwefelsäure erzeugt einen Brei farbloser, glänzender, wie Glaswolle aussehender Nadeln eines schwefelsauren Salzes, das bei 180° anscheinend unzersetzt schmilzt und durch Versetzen seiner Lösung mit Ammoniak oder Natronlauge die freie Base als weiße, glänzende, bei 100° schmelzende Nadeln liefert, die in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig leicht löslich sind. Die Substanz läßt sich weder diazotieren noch acetylieren; das Ergebnis der Analyse stimmt auf die Zusammensetzung $C_{28}H_{24}N_4$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	80,8	80,5 %
H	5,8	5,9 „
N	13,5	13,3 „ .

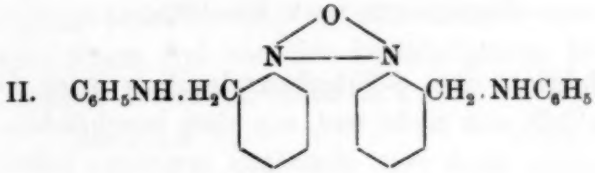
Man darf vielleicht gleichzeitige Benzidinumlagerung und Ringschließung annehmen, wie es die Formel IV zum Ausdruck

bringt; die Unmöglichkeit der Acetylierung würde damit nicht unbedingt im Widerspruch stehen.

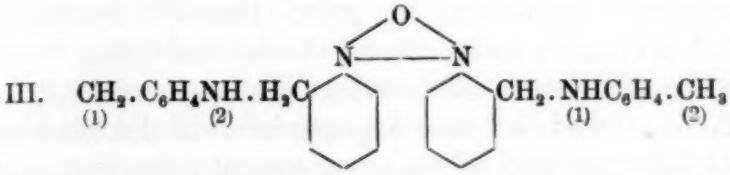
I.



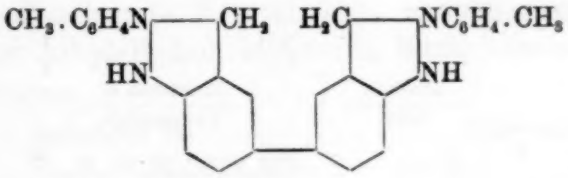
II.



III.



IV.



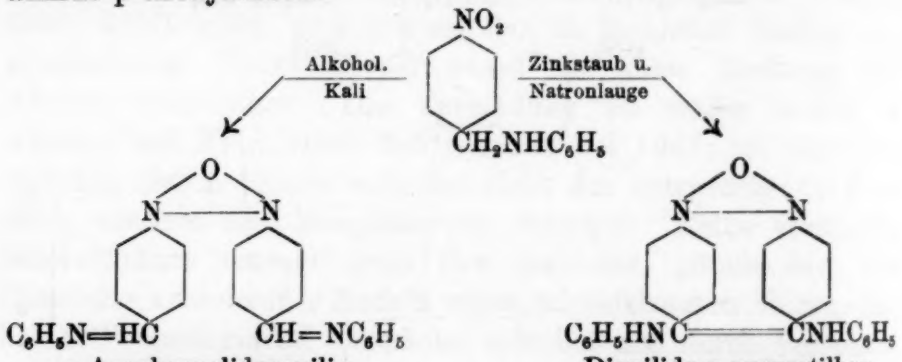
II. Über Dianilido-p-azoxystilben.

Von

K. Elbs, H. Nacken[1]) und **H. Hofmann.**[2])

(Eingegangen am 2. Mai 1924.)

Die Reduktion des p-Nitrobenzylanilins zum Dianilido-p-azoxystilben läßt sich nicht nur, wie oben beschrieben, elektrochemisch, sondern auch rein chemisch erzielen; jedoch ist das elektrochemische Verfahren in jeder Hinsicht vorzuziehen. Schon F. J. Allway[3]) hatte die alkalische Reduktion versucht und dabei in siedendem alkoholischen Kali p-Azoxybenzylidenanilin erhalten; reduziert man dagegen in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Natronlauge, so entsteht das isomere Dianilido-p-azoxystilben:



p-Azoybenzylidenanilin, Schmp. 185°

Dianilido-p-azoxystilben, Schmp. 223°.

In alkoholischer Salzsäure löst sich Dianilidoazoxystilben beim Kochen leicht auf; die rote Lösung scheidet beim Erkalten das salzsaure Salz $C_{26}H_{20}N_4O.2HCl$ in gelben Kryställchen ab, die bei 193° schmelzen. Beim Liegen an der Luft verliert das Salz langsam Chlorwasserstoff und durch Wasser

---

[1]) H. Nacken, Diss. Gießen 1914.

[2]) H. Hofmann, Diss. Gießen 1914.

[3]) F. J. Allway, Ber. 35, 2434 (1902); Kirpal, Chem. Zentralbl. 1900, II, 612.

wird es weitgehend hydrolytisch gespalten. Das schwefelsaure Salz zeigt ganz ähnliche Eigenschaften.

Diacetyldianilidoazoxystilben (I)[1]) entsteht fast quantitativ beim Kochen des Stilbens mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat. Gießt man diese Lösung in stark verdünnten Alkohol, so fällt ein Brei weißer und gelber Krystallblättchen aus und beim Abnutschen verwandeln sich die weißen allmählich in gelbe; durch Erwärmung wird diese Umwandlung beschleunigt; es ist nicht gelungen, die unbeständige weiße Form frei von der beständigeren, bei 173° schmelzenden gelben Form zu erhalten.

	Berechnet für $C_{30}H_{24}ON_4$:	Gefunden: I.	II.
C	73,8	73,7	73,6 %
H	4,9	5,0	5,1 „ .

In Eisessig heiß gelöst und nach dem Erkalten mit Natriumnitrit und Salzsäure versetzt, liefert das Stilben in sehr guter Ausbeute Dinitrosodianilidoazoxystilben. Gelbe, bei 61° schmelzende Kryställchen, schwer löslich in Äther, Benzol und Äthylalkohol, leichter in Methylalkohol, namentlich in der Wärme.

	Berechnet für $C_{26}H_{18}O_3N_6$:	Gefunden: I.	II.
C	67,5	67,2	67,1 %
H	3,9	4,9	5,0 „ .

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure werden nicht nur die beiden Nitrosogruppen entfernt, sondern auch die Azoxygruppe reduziert, so daß man Dianilidodiaminostilben (II) erhält.

Elektrochemisch läßt sich das Dianilidoazoxystilben wegen seiner Schwerlöslichkeit kaum, chemisch auch nur schwierig reduzieren. Bei andauernder Einwirkung von Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure bis zur völligen Entfärbung der Lösung entsteht das salzsaure Salz des Dianilidodiaminostilbens, dessen Eigenschaften ebensowenig wie die der freien Base einer zuverlässigen Reinigung günstig sind. Am leichtesten erhält man das saure oxalsaure Salz

$$HOOC.COONH_3C_6H_4.C(NHC_6H_5)=(C_6H_5NH)C.C_6H_4NH_3OOC.COOH$$

[1]) Strukturformeln auf S. 245/46.

als gelbes Krystallpulver aus oxalsäurehaltigem Alkohol. Das Salz ist in Wasser und Äther unlöslich, schwer löslich in Benzol und Eisessig, in Methyl- und Äthylalkohol in der Kälte mäßig, in der Hitze leicht löslich. Die Base verbraucht bei der Diazotierung auf 1 Mol. 2 Mol. salpetrige Säure und kuppelt leicht mit Resorcin und R-Salz unter Bildung tiefroter Azofarbstoffe, die sich dadurch als Azostilbenabkömmlinge kennzeichnen, daß sie ungebeizte Baumwolle anfärben und zwar so gut, daß die Farblösung fast farblos wird.

Mittels Jodmethyl läßt sich das Dianilidoazoxystilben nur schlecht methylieren, gut aber mit Dimethylsulfat. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das methylschwefelsaure Salz des Dimethyldianilidoazoxystilbens (III) hellgelbe Nadeln, mäßig löslich in Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich in Aceton und Eisessig.

	Berechnet für $C_{30}H_{32}O_9N_4S_2$:	Gefunden: I.	II.
C	54,9	54,7	54,6 %
H	4,9	5,2	4,9 „
S	9,8	9,8	9,8 „ .

Kocht man eine Lösung des Salzes in wäßrigem Alkohol andauernd mit Chlorbarium, so setzt es sich um in Bariumsulfat, Methylalkohol und das salzsaure Salz, das ähnliche Eigenschaften wie das Methylsulfat zeigt. Sodalösung fällt die freie Base als gelben Niederschlag, der sich aus Alkohol oder aus Essigsäureanhydrid umkrystallisieren läßt.

Mittels Diäthylsulfat erhält man aus dem Stilben das äthylschwefelsaure Salz des Diäthyldianilidoazoxystilbens, dessen Verhalten dem der Methylverbindung durchweg ähnlich ist.

	Berechnet für $C_{34}H_{40}N_4O_9S_2$:	Gefunden: I.	II.
C	57,3	57,4	57,3 %
H	5,6	5,8	5,7 „ .

Bei der Nitrierung liefert das Stilben ein Dinitroderivat, bei der Sulfonierung eine Disulfonsäure, auf deren Beschreibung hier verzichtet werden kann.

Durch Chromsäureanhydrid in Eisessig wird das Diacetyldianilidoazoxystilben in guter Ausbeute zu p-Azoxybenzoe-

säure oxydiert, ein hellgelbes, bei etwa 240° ohne Schmelzung sich zersetzendes Pulver, ungefähr unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln, ausgenommen Pyridin.[1])

Dianilidoazoxystilbenbromid (IV) entsteht durch Addition von dampfförmigem oder gelöstem Brom an das Stilben. Eine Ausbeute von etwa 80% der berechneten Menge an reinem Dibromid erhält man folgendermaßen: 30 g reines Stilben werden in 300 ccm Eisessig eingetragen und im Verlauf einer Stunde unter stetigem Rühren eine Lösung von 10 bis 11 g Brom in 50 ccm Eisessig zugetropft — womöglich im Sonnenschein. Nach zweistündigem Stehen wird das Gemisch mit viel Wasser versetzt, der Brei abgesaugt, mit Alkohol ausgekocht, wobei etwas unverändertes Stilben zurückbleibt, das Filtrat mit Wasser gefällt und der Niederschlag zweimal aus 60 prozent. Sprit umkrystallisiert.

	Berechnet für $C_{26}H_{20}ON_4Br_2$:	Gefunden: I.	II.
Br	28,3	28,1	28,2 %.

Dianilidoazoxystilbenbromid bildet gelbstichig weiße Nadeln, die unzersetzt bei 123° schmelzen, in Äther, Aceton und Benzol schwer, in Holzgeist, Weingeist und Eisessig kalt mäßig, heiß gut sich lösen. Bei Zimmerwärme nehmen 100 ccm Sprit 1,15 g, bei Siedehitze 11,46 g Bromid auf; die Flüchtigkeit des Bromids mit Alkoholdämpfen zwingt, bei der Löslichkeitsbestimmung den Stoff mit Wasser auszufällen und exsiccatortrocken zu wägen, statt einfach den Abdampfrückstand zur Wägung zu bringen. Wider Erwarten ist nämlich das Bromid bei Gegenwart von Alkohol oder Essigsäure mit Wasserdämpfen flüchtig. Leitet man Wasserdampf in mit Wasser überschichtetes Bromid ein, so geht nichts Merkliches über, wohl aber auf Zusatz von Alkohol oder Essigsäure, so daß im Kühler sich reichlich lange Nadeln absetzen; mit der Verarmung an Alkohol verlangsamt sich die Destillation des Bromids, um schließlich unmerklich zu werden, auf Zusatz von Alkohol jedoch wieder in Gang zu kommen. In geringem Grade ist die nämliche auffällige Flüchtigkeit auch bei dem α-Dinaphtostilbenbromid[2]),

[1]) Lösner, dies. Journ. [2] 50, 565 (1894).
[2]) Elbs u. Diery, dies. Journ. [2] 47, 44 (1893).

$C_{10}H_7.CHBr—BrCH.C_{10}H_7$, zu beobachten. Eine Erklärung für diese Erscheinung fehlt und es wäre erwünscht, wenn ähnliche Beobachtungen von Fachgenossen mitgeteilt, gesammelt und physikalisch-chemisch untersucht würden.

In alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Alkali reduziert, verwandelt sich das Bromid in Dianilidoazoxystilben zurück; mit Zinkstaub und Salzsäure dagegen entsteht Dianilidodiaminostilben (II).

Dinitrosodianilidoazoxystilbenbromid entsteht in sehr guter Ausbeute, wenn eine erkaltete Lösung des Bromids in Eisessig mit Salzsäure und der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt, nach zweistündigem Stehen mit Wasser gefällt und der gelbe Niederschlag aus Eisessig umkrystallisiert wird. Gelbe Krystallkörner, bei 189° schmelzend, fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Äther, mäßig löslich in kaltem, leicht in heißem Eisessig. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig oder Salzsäure gelangt man nicht zum Hydrazin, sondern unter Abspaltung von Ammoniak und Bromwasserstoff zum Diaminostilben (II).

Diacetyldianilidoazoxystilbenbromid (V) bildet sich in sehr guter Ausbeute beim Kochen des Bromids mit Essigsäureanhydrid (2 Mol) und etwas Acetylchlorid; der durch Wasser ausgefällte Brei liefert, aus Sprit umkrystallisiert, gelbe Kryställchen, die bei 186° schmelzen und sich in Äther, Ligroin, Benzol und Aceton schwierig lösen, leichter in Methyl- und Äthylalkohol, mäßig in kaltem, leicht in heißem Eisessig. Beim Kochen mit verdünnter starker Säure spaltet sich die Acetylgruppe leicht ab. Die Benzoylierung des Bromids gelingt durch Kochen mit Benzoylchlorid nur unvollkommen; aus Alkohol erhält man das Dibenzoyldianilidoazoxystilbenbromid als gelbes, bei 176° schmelzendes Krystallpulver.

Das Dianilidoazoxystilbenbromid zeigt kaum basische Eigenschaften und auch mit starker Säure lassen sich keine einigermaßen beständige Salze gewinnen; dadurch erklärt sich, daß man beim Alkylieren mit Dimethylsulfat oder Benzylchlorid nicht die Salze, sondern die freien Amine bekommt.

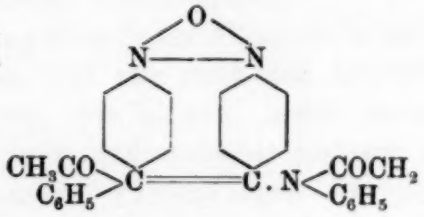
Kocht man das Stilbenbromid mit absolutem Alkohol und etwas überschüssigem Dimethylsulfat etwa zwei Stunden und

krystallisiert den durch Wasserzusatz ausgefällten Niederschlag aus Eisessig oder Toluol um, so erhält man in sehr guter Ausbeute das Dimethyldianilidoazoxystilbenbromid in gut ausgebildeten, stark glänzenden, gelben Kryställchen, die bei 192° schmelzen und sich in Alkohol, Äther, Petroläther und Aceton schwer lösen, leichter in Eisessig und Toluol, namentlich in der Hitze; Sprit eignet sich nicht als Lösungsmittel, da er auch beim Kochen wenig aufnimmt und nach dem Erkalten nichts wieder ausscheidet.

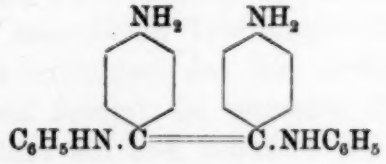
Benzylchlorid (etwas über 2 Mol) löst die äquivalente Menge Bromid (1 Mol) beim Kochen leicht auf; die Lösung gibt reichlich Chlorwasserstoff ab und scheidet beim Erkalten einen Krystallbrei aus, der aus Eisessig umkrystallisiert in sehr guter Ausbeute das reine Dibenzyldianilidoazoxystilbenbromid in goldglänzenden, bei 196° schmelzenden Blättchen liefert. Das Amin ist in Äther, Aceton und Benzol schwer löslich, besser in kaltem Methyl- und Äthylalkohol und in Eisessig, leicht löslich in der Hitze.

Das Dimethyldianilidoazoxystilbenbromid wie die entsprechende Dibenzylverbindung spalten beim Kochen mit verdünntem Sprit allmählich Methylalkohol bzw. Benzylalkohol ab unter Rückbildung von Dianilidoazoxystilbenbromid.

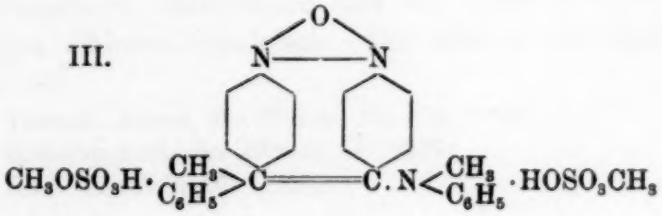
I.



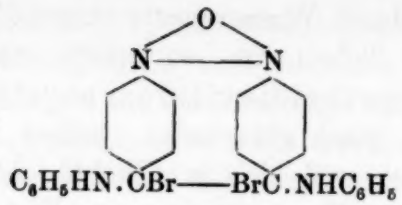
II.



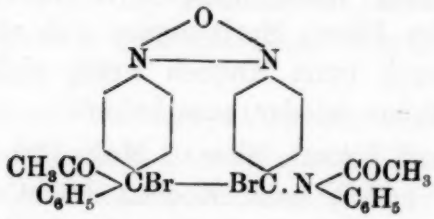
III.



IV.



V.



Chemisches Univ.-Laboratorium Gießen, im März 1924.

Über ein neues Trennungsverfahren der wichtigsten Opiumalkaloide.

Von

S. I. Kanewskaja.

[Aus dem Laboratorium für Alkaloidchemie, 2. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 24. Juni 1924.)

Seit der Zeit, als Sertürner[1]) und Derosne[2]) aus Opium das erste Alkaloid Morphin isoliert haben, ist Opium ein beliebtes Forschungsobjekt mancher ausgezeichneter Chemiker. Es genügt, nur die Namen solcher Forscher zu nennen, wie Robiquet, der im Jahre 1817 Narkotin, im Jahre 1832 Kodein isoliert hat, wie Pelletier und Thiboumery, die im Jahre 1835 Thebain und endlich Merck, welcher im Jahre 1848 Papaverin gefunden haben.

Gegenwärtig sind aus dieser Droge etwa zwanzig Alkaloide isoliert worden. Die therapeutisch wichtigsten davon sind die fünf oben erwähnten Pflanzenbasen.

Die Trennung aller dieser Alkaloide ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, und nur dank den Arbeiten solcher hervorragender Forscher, wie Hesse, Anderson, Merck, Goldschmidt, Gregory und mancher anderer sind diese physiologisch interessanten Verbindungen für die chemische und pharmakologische Untersuchung zugänglich geworden.

Das erste brauchbare Trennungsverfahren verdanken wir Gregory.[3]) Er extrahiert das fein zerkleinerte Opium einige Male mit Wasser, dampft die vereinten filtrierten Auszüge bis zur Sirupkonsistenz ein und behandelt sie dann zur Entfernung der Meconsäure, Milchsäure und der Schwefelsäure mit überschüssiger Chlorcalciumlauge. Die schwer löslichen Ca-Salze

---

[1]) Tromsd. Journ. der Pharm. 13, 234 (1806).
[2]) Gilberts Ann. der Physik 55 (1817).
[3]) Ann. Chem. 7, 261 (1833).

werden filtriert und die Lösung der chlorwasserstoffsauren Salze der Gesamtalkaloide des Opiums wird nötigenfalls eingedampft und dann einige Zeit stehen gelassen. Nach 1 bis 2 Tagen krystallisiert ein Gemisch von Morphin- und Kodeinchlorhydrat, das sogenannte Gregorysalz. Die übrigen Alkaloide bleiben als Chlorhydrate in der Lösung. Das Morphin–Kodeingemisch wird am besten zentrifugiert, einmal aus Wasser umkrystallisiert und in der Wärme mit Ammoniak behandelt, wobei das Morphin ausfällt und das Kodein in Lösung bleibt. Nachdem die Morphinbase auf einem Filter gesammelt ist, wird das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation im Vakuum eingedampft. Beim Erkalten krystallisiert ein Gemisch von Chlorammonium und Kodeinchlorhydrat.

Das Gemisch wird in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und mit starker Ätzalkalilauge gefällt; Kodein fällt als solches aus und wird wie üblich gereinigt.

Merck[1]) extrahiert das Opium mit kaltem Wasser, dampft den filtrierten Auszug bei 60° bis zu einem dicken Sirup, behandelt diesen so lange mit Soda, bis kein Ammoniak mehr entweicht und läßt das Ganze 24 Stunden stehen. Der abgesaugte Niederschlag wird mit Wasser und dann mit 80prozent. Weingeist gewaschen, in Essigsäure aufgelöst und das Morphin mit Ammoniak ausgefällt.

Nach dem Verfahren von Mohr[2]) wird das Opium mit Wasser ausgezogen, der wäßrige Auszug wird bis zur Hälfte verdampft und dann mit Kalkmilch behandelt, wobei Morphin, das ein Phenolhydroxyl enthält, in Lösung bleibt und die anderen Alkaloide samt Ca-Mekonat ausgefällt werden.

Bei der Prüfung dieser Trennungsverfahren hat sich herausgestellt, daß die besten Resultate das sog. Gregoryverfahren liefert.

Dies Verfahren gestattet, mit Leichtigkeit die teueren Basen Morphin und Kodein zu gewinnen, während die anderen, bei weitem nicht so wichtigen Alkaloide in Lösung gehen. Nach der Merckschen und Mohrschen Methode kann man gut nur das Morphin isolieren; die Gewinnung der anderen Alkaloide ist dagegen mit großen Schwierigkeiten verbunden.

---

[1]) Ann. Chem. 18, 79. [2]) Ann. Chem. 35, 119.

Ein brauchbares Verfahren, um die übrigen Opiumalkaloide sowohl aus dem Filtrate des Gregorysalzes, wie aus den nach der Merckschen Methode erhaltenen Rückständen zu isolieren, hat Hesse[1]) ausgearbeitet: er fällt die gesamten Opiumalkaloide mit Ammoniak, behandelt den stark mit Harzen verunreinigten Niederschlag mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln und trennt die einzelnen Verbindungen und deren Salze auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Äther, Chloroform und anderen Lösungsmitteln. Aber dieses Trennungsverfahren sowohl wie die Gewinnung der einzelnen Alkaloide aus den Sodarückständen[2]) ist mit solchen Schwierigkeiten verbunden, daß man nur dann daran gehen kann, wenn die gründliche Erfahrung eines Hesse und große Mengen Materials zur Verfügung stehen.

Aber auch die beste Methode, die von Gregory, zeigt bei genauer Betrachtung noch wesentliche Mängel. Am schlimmsten ist es, daß man dabei das Alkaloidgemisch in saurer Lösung erwärmen muß. Die saure Reaktion der Lösung entsteht dadurch, daß manche schwache Basen, wie z. B. Papaverin und Narkotin, beim Erwärmen hydrolytisch gespalten werden; die frei werdende Säure greift die säureempfindlichen Alkaloide, wie Thebain, an, was zu einer teilweisen Verharzung führt. Ferner verunreinigt das überschüssige Chlorcalcium die Basen, vor allen Dingen das Morphin selbst, und es gelingt nicht, eine hochprozentige Chlormorphinbase ohne mineralische Beimengungen zu bekommen. Die Verfahren von Merck und Mohr weisen gleichfalls große Mängel auf: nach dem ersten gewinnt man leicht nur das Morphin, und das Präparat ist gewöhnlich stark durch mineralische Beimengungen verunreinigt; das Erwärmen in alkalischer Lösung (man benutzt einen Überschuß an Soda) führt zur Verringerung der Ausbeuten, da unter diesen Bedingungen viele Alkaloide (vor allen Dingen das Morphin selbst) oxydieren und teilweise verharzen. Mit dieser Erscheinung muß man, auch bei der Methode von Mohr, rechnen, bei der der wäßrige Opiumauszug mit überschüssigem Kalk erwärmt wird. Außerdem muß man hier noch in Betracht

[1]) Ann. Chem. 153, 175.
[2]) Ann. Chem. Suppl. 8, 262.

ziehen, daß die Löslichkeit des Ca-Morphins eine ziemlich begrenzte ist, so daß erst einmal eine verhältnismäßig große Menge Morphin im Kalkniederschlage zurückbleibt; um sie daraus zu gewinnen, muß man den Rückstand mehrere Male mit Wasser ausziehen, was die Wassermenge bedeutend vermehrt und die Morphingewinnung erschwert.

Einige Jahrzehnte später hat Plugge[1]) ein neues Verfahren zur Trennung der Opiumalkaloide ausgearbeitet. Dieser Forscher stellte fest, daß man Papaverin und Narkotin mittels Ferricyankalium trennen kann. Dieses Reaktiv fällt Narkotin erst bei der Verdünnung 1:25; Papaverin dagegen noch bei der Verdünnung 1:400; Thebain wird in der Form seines schwer löslichen Salicylats isoliert; und endlich wird Kodein von Morphin nach Plugge als schwer lösliches Rhodanat getrennt (noch bei der Verdünnung 1:600 gibt Kodein einen merklichen Niederschlag mit Rhodankalium). Trotz mancher Vorzüge dürfte dieses Verfahren kaum technische Anwendung finden, und zwar aus folgenden Gründen: 1. man braucht verhältnismäßig teuere Reagenzien, welche die Herstellungskosten ziemlich stark erhöhen; 2. um die richtige Verdünnung der Opiumalkaloide und die Dosierung an Reagenzien festzustellen, muß man vorher den Gehalt des Opiums an den wichtigsten Alkaloiden ziemlich genau bestimmen, was zeitraubend und manchmal mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist, und 3. was am bedenklichsten ist, man gewinnt nach diesem Verfahren das Morphin zuletzt, d. h. aus der stark verunreinigten Mutterlauge, ein Umstand, der natürlich die Qualität des Morphins stark beeinflußt.

Von unserem Standpunkte aus ist diejenige Trennungsmethode die beste, die einerseits mit jeder Sorte Opium zu arbeiten gestattet und andererseits die Möglichkeit gibt, die Alkaloide zu isolieren und voneinander zu trennen, ohne sie vorher der Wirkung solcher Reagenzien zu unterwerfen, die die Alkaloide irgendwie verändern oder verharzen lassen. Am vorteilhaftesten würde ein Verfahren sein, das sich der analytischen Methode nähert und somit die Möglichkeit böte, die Opiumalkaloide annähernd quantitativ und in reiner Form zu iso-

[1]) Rec. trav. chim. d. Pays-pas 6, 157 (1887).

lieren. Wir haben nun vor längerer Zeit die Beobachtung gemacht, daß Alkohol, sogar wäßriger, die Harze und die färbenden Bestandteile des Opiums sehr leicht löst. Hinweise hierauf finden sich übrigens schon bei älteren analytischen Methoden, die die quantitative Isolierung des Morphins im Opium bezwecken (vgl. die Arbeiten von Fordos[1]), Maisch[2]) und Fleury[3]). Diese Forscher bemerken, daß beim Ausfällen des Morphins aus dem wäßrigen, mit Alkohol versetzten Opiumextrakt alle Harze, färbende Substanzen und auch alle Alkaloide, außer Morphin und Narkotin, in der wäßrig-alkoholischen Lösung bleiben. Diese Hinweise und unsere eigene Beobachtung, die wir im Laufe von drei Jahren in der Versuchsstation der Technischen Hochschule zu Moskau machten, haben uns Veranlassung gegeben, eine neue Trennungsmethode der Opiumalkaloide auszuarbeiten. Wir isolieren Morphin und Narkotin aus dem Opiumextrakt mit Ammoniak, indem wir dem wäßrigen Auszug vorher die gleiche Menge Alkohol zusetzen. Unter diesen Bedingungen werden, wie erwähnt, nur Morphin und Narkotin ausgefällt, die übrigen Alkaloide bleiben in der Mutterlauge und werden daraus mit Benzol extrahiert. So gewinnt man die benzollöslichen Alkaloide und darunter die drei wichtigsten: Kodein, Papaverin und Thebain. Die Trennung des Narkotins vom Morphin bietet keine Schwierigkeiten, da Narkotin in Benzol und in Chloroform sehr leicht löslich, das Morphin aber darin beinahe unlöslich ist.

Die Trennung des Papaverins, Kodeins und Thebains gründet sich auf der Tatsache, daß Kodein und Thebain als starke Basen auch mit schwachen Säuren Salze bilden, während Papaverin als schwache Base Salze nur mit starken Säuren zu liefern vermag. Wenn man daher die benzolische Lösung dieser drei Alkaloide mit verdünnter Essigsäure durchschüttelt, so gehen nur Thebain und Kodein in die saure Schicht über, das Papaverin aber bleibt im Benzol. Die Trennung von Kodein und Thebain ist dann leicht zu bewerkstelligen, indem man Thebain mit Ammoniak oder Soda ausfällt; Kodein bleibt unter diesen Bedingungen in Lösung.

---

[1]) Arch. d. Pharm. **146**, 63 (1858).
[2]) Opiumprüfung, Hager Handbuch der Pharm. Praxis.
[3]) Arch. d. Pharm. 136 (1869).

In dem experimentellen Teil werde ich einige besonders charakteristische Beobachtungen und Versuche anführen, die uns in dem im Laufe dieser drei Jahre angesammelten sehr bedeutenden experimentellen Material zur Verfügung stehen.

Experimenteller Teil.

Um einen Opiumauszug herzustellen, wurde das Opium gewöhnlich nur zweimal je mit der vierfachen Wassermenge ausgezogen.

Versuch 1.

100 g Opium, enthaltend 8,98% Morphin, wurden dreimal mit je 400 ccm kaltem Wasser ausgezogen.

Der 1. Auszug ergab 7,2 g Morphin: etwa 80% der theoretisch möglichen Menge.

Der 2. Auszug ergab 1,28 g Morphin: etwa 14,02% der theoretisch möglichen Menge.

Der 3. Auszug ergab 0,4 g Morphin: etwa 5% der theoretisch möglichen Menge.

Es wurde die Menge der gelösten Stoffe in jedem Extrakt bestimmt.

Beim 1. Auszug wurden in 100 g Extrakt 47,93 g gefunden.
„ 2. „ „ „ 100 g „ 9,37 g „
„ 3. „ „ „ 100 g „ 2,63 g „

Versuch 2.

100 g Opium wurden mit derselben Wassermenge wie bei Versuch 1, aber bei einer Temperatur von 60—80° ausgezogen.

Der 1. Auszug ergab 98% Morphin.
„ 2. „ „ 0,6% „

Gelöste Menge in 100 g Extrakt:

Der 1 Auszug ergab 36,17 g.
„ 2. „ „ 7,73 g.
„ 3. „ „ 2,66 g.

Man sieht aus diesen Ergebnissen, daß das Extrahieren besser unter Erwärmen vor sich geht; es genügen zwei Extraktionen, um praktisch die ganze Morphinmenge aus dem Opium zu entfernen. Den niedrigeren Gehalt an Extraktivstoffen bei

der Behandlung in der Wärme kann man vielleicht dadurch erklären, daß unter diesen Bedingungen Eiweißstoffe und Schleimsubstanzen gerinnen und nicht in die Lösung gehen. Einen indirekten Beweis dafür kann man darin erkennen, daß sich die heißen Auszüge besser filtrieren lassen.

Die vereinigten Auszüge werden im Vakuum bei 40—50° bis zum Gewicht des in Reaktion genommenen Opiums eingedampft. Zu dem Sirup gibt man unter gutem Rühren das gleiche Volumen Alkohol hinzu und versetzt dann mit so viel Ammoniak, bis es stark danach riecht. Nach einer Stunde, zuweilen auch etwas früher, scheidet sich aus der Flüssigkeit ein reichlicher, leicht gelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag ab, der aus Morphin und Narkotin besteht. Nach 24 Stunden ist die Fällung vollständig; der Niederschlag wird filtriert, mit einer kleinen Menge wäßrigen Alkohols (40 prozent.) und dann mit warmem Wasser auf dem Filter gewaschen. Das letztere empfiehlt sich, um das mit ausgefällte mekonsaure Ammonium aus dem Morphinniederschlag auszuziehen. Der Niederschlag wird getrocknet und mit Benzol oder mit Chloroform gründlich behandelt, wobei das Morphin als gelblicher, deutlich krystallinischer Niederschlag zurückbleibt und das Narkotin in die Benzol- oder Chloroformlösung übergeht. Beim Verdampfen des Lösungsmittels bleibt Narkotin als krystallinisches Pulver zurück. Das Präparat ist ziemlich rein mit dem Schmp. 171—172°.

Versuch 3.

Für die Extraktion wurden 100 g Opium (aus Turkestan) mit 7,5% Morphin benutzt; wie üblich wurden Morphin und Narkotin in wäßrig-alkoholischer Lösung niedergeschlagen. Der mit Chloroform ausgewaschene Niederschlag wog nach dem Trocknen 8,4 g und enthielt nach der Analyse 7,2 g Morphinbase; er war also 85,7 prozent.; die Ausbeute an Morphin betrug etwa 96%. Der Chloroformauszug gab nach dem Abtreiben des Lösungsmittels 1,11 g bei 100° getrockneten Narkotins.

Versuch 4.

Es wurde genau wie bei Versuch 3 verfahren, nur wurden zu dem wäßrigen Opiumauszug nach dem Verdünnen mit

Alkohol 1,5 g Narkotin, in Salzsäure gelöst, zugegeben. Der Morphin–Narkotinniederschlag wurde wiederum mit Chloroform behandelt; nach dem Filtrieren bekam man 8,48 g Niederschlag, der 86 prozent. war und 7,25 g Morphin enthielt; die Ausbeute an Morphin betrug 96,6%. Nach dem Abtreiben des Chloroforms und dem Trocknen des Rückstandes erhielt man 2,6 g Narkotin.

Auf diese Weise wurde festgestellt, daß sich unter den beschriebenen Bedingungen Narkotin aus dem Opium quantitativ isolieren läßt.

Diese Versuche wurden im fabrikatorischen Maßstabe wiederholt und dabei die Laboratoriumsbefunde bestätigt. Das von Narkotin durch das Behandeln mit Benzol oder Chloroform befreite Morphin enthielt gewöhnlich 75—83% Morphinbase; die Ausbeuten schwanken in der Praxis zwischen 90 und 97%.

Die Lösung, die beim Fällen von Morphin und Narkotin entsteht, wurde in einem Scheidetrichter mit Benzol geschüttelt; die benzolische Lösung ist gewöhnlich stark gefärbt und zeigt eine deutliche alkalische Reaktion auf Lackmus. Man schüttelt sie einige Male mit 5 prozent. Essigsäure, und zwar so lange, bis die benzolische Lösung nicht mehr alkalisch reagiert; dabei färbt sich der essigsaure Auszug dunkelbraun. Die benzolische Lösung wird einmal mit wenig Wasser gewaschen und dann stark konzentriert. Beim Erkalten krystallisiert dann das Papaverin aus; es ist gelblich, aber schon nach einer Krystallisation aus Alkohol ist es farblos und schmilzt scharf bei 146 bis 147°. Aus 100 g der oben erwähnten Opiumsorte wurden 1,5 g Papaverin gewonnen. Der dunkle essigsaure Auszug, der Kodein und Thebain enthielt, wurde mit Ammoniak versetzt; dabei fällt das Thebain, mit Harzen verunreinigt, aus; das Kodein bleibt in Lösung, die jetzt beinahe farblos wird. Diese Lösung wird mit Benzol ausgeschüttelt; beim Abdestillieren des letzteren krystallisiert der Rückstand beinahe sofort, was eine beträchtliche Reinheit des Kodeins beweist, da das stark unreine Kodein nicht krystallisiert, sondern zu einer glasigen Masse erstarrt. Einmal aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt das Kodein bei 153°.

Es wurde aus 100 g Opium 2,1 g Rohkodein erhalten;

nach dem Umkrystallisieren reduzierte sich diese Menge auf 2,0 g Kodein vom Schmp. 153°. Der Analyse nach enthielt diese Opiumsorte 2,3% Kodein; somit betrug die Ausbeute des nach dieser Methode gewonnenen chemisch reinen Kodeins etwa 87%.

Um das Thebain aus dem Ammoniakniederschlag rein zu erhalten, löst man ihn in wenig schwacher Essigsäure, kocht auf und trägt während des Siedens gepulverte Weinsäure ein; es tritt ein stürmisches Aufsieden auf. Nach dem Erkalten fällt das Thebainbitartrat aus; es wird einmal aus heißem Wasser umkrystallisiert, und aus dem reinen Tartrat die freie Base mit Ammoniak gefällt. Die Ausbeute an Thebain aus 100 g Opium betrug 1,8 g.

Um festzustellen, wie schnell sich die Alkaloide aus der wäßrig-alkoholischen Lösung mit Benzol ausziehen lassen, wurde ein bestimmtes Volumen des betreffenden Filtrats einige Male mit dem gleichen Volumen Benzol ausgeschüttelt und nach jeder Extraktion die gelöste Menge bestimmt.

Versuch 5.

200 ccm des Filtrats wurden viermal mit je 200 ccm Benzol extrahiert, das Benzol abdestilliert und der verbleibende Rückstand bei 60° getrocknet und gewogen.

Der 1. Auszug enthielt 4,63 g benzollösliche Substanzen.
„ 2. „ „ 1,55 g „ „
„ 3. „ „ 0,86 g „ „
„ 4. „ „ 0,17 g „ „

Versuch 6.

Bei einer Wiederholung des Versuchs bekamen wir

im 1. Auszug 5,35 g benzollösliche Substanzen,
„ 2. „ 1,34 g „ „
„ 3. „ 0,61 g „ „
„ 4. „ 0,36 g „ „

Diese Versuche lehren, daß die Hauptmenge der Alkaloide schon bei der ersten Extraktion in die Benzollösung übergeht; daher begnügte man sich bei Versuchen im Großen nur mit zwei Auszügen. Als ein Beispiel möchte ich das folgende Resultat aus der Praxis der Moskauer Alkaloidfabrik anführen.

Aus 15 kg Opium wurden 420 g Kodein, 270 g Papaverin und 110 g Thebain erhalten. Natürlich haben diese Zahlen nur einen relativen Wert und sind ganz von der Opiumsorte abhängig.

Zum Schluß möchte ich bemerken, daß diese Ausführungen nur einen geringen Teil des experimentellen Materials ausmachen, das bei uns, zuerst in der Versuchsstation an der Technischen Hochschule zu Moskau, und dann in der Moskauer Alkaloidfabrik gesammelt worden ist. Immerhin vermögen unsere Angaben und Beobachtungen ein klares Urteil darüber zu bilden, wie die Aufarbeitung des Opiums und die Trennung der wichtigsten Alkaloide am besten durchgeführt werden. Diese Methode, die von mir im ersten Teile (Isolierung von Morphin und Narkotin) zusammen mit Herrn Ingenier N. G. Patzukow in der Versuchsstation der Moskauer Technischen Hochschule und im zweiten Teil (Trennung von Kodein, Thebain und Papaverin) im Laboratorium für Alkaloidchemie der 2. Moskauer Universität ausgearbeitet wurde, und die dann, wieder dank der Liebenswürdigkeit des Herrn Patzukow, in der Moskauer Alkaloidfabrik im Großen ausprobiert wurde, kommt nach meiner Ansicht einem idealen Verfahren nahe; gestattet sie doch, die wichtigsten Opiumalkaloide fast quantitativ und in reiner Form zu isolieren. Zu den Vorzügen dieser Methode muß man auch den Umstand rechnen, daß man dabei keine solchen Reagenzien gebraucht, die im Laufe der Untersuchung die Molekularstruktur der so leicht veränderlichen Opiumalkaloide ändern können.

Wärmster Dank gebührt Herrn Ingenieur N. G. Patzukow, der mir stets bei der Ausarbeitung dieser Methode geholfen hat und keine Mühe scheute, um das Verfahren in der Technik im Großen auszuprobieren.

Sodann ist es meine Pflicht, Herrn Prof. W. M. Rodionow, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, für die ständige Bereitwilligkeit, mit der er mir sein Wissen und seine Erfahrungen zur Verfügung stellte, auch hier meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Über organische Thiosulfonsäuren.

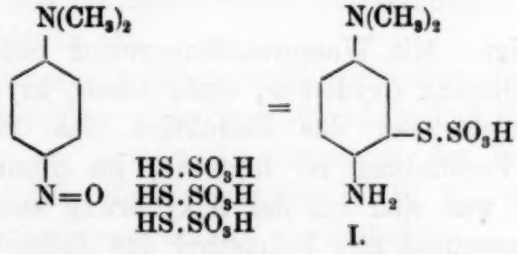
Von

Gustav Heller.

(Nach Versuchen von **Johannes Quast** und **Kurt Blanc.**)

(Eingegangen am 25. Juli 1924.)

Seit der grundlegenden Arbeit von Bernthsen[1]) über die Methylenblaugruppe sind die dort beschriebenen organischen Thiosulfonsäuren, deren Hauptvertreter die für die Methylenblaudarstellung wichtige 1-Amino-4-dimethylamino-2-thiosulfonsäure (I) ist, in der wissenschaftlichen Literatur nicht weiter behandelt worden. Dagegen hat die Technik sich eingehend mit den genannten Säuren beschäftigt und eine neue Darstellungsmethode für die Thiosulfonsäuren gefunden, welche die nach der ursprünglichen Vorschrift zwar gut aber nicht ganz einfach erhältlichen Substanzen sehr bequem darzustellen gestattet.[2]) Sie besteht darin, daß salzsaure Nitrosobasen mit Natriumthiosulfat bei Gegenwart von Essigsäure eine Umwandlung im folgenden Sinne erleiden:



I.

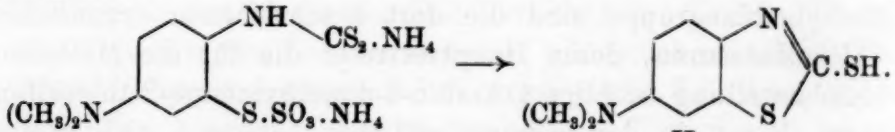
Die Ausbeute an krystallisierter Substanz beträgt zwar nur 30—40% der Theorie, doch dürfte die Methode in prä-

[1]) Ann. Chem. **230**, 73 (1885); **251**, 1 (1889); Ber. **25**, 3128 (1892).
[2]) D.R.P. 84849; Compt. rend. **133**, 1216 (1901).

parativer Hinsicht dem alten Verfahren vorzuziehen sein. Es gelingt auch leicht, aus Nitrosodiäthylanilin die entsprechende, schon von Bernthsen beschriebene Thiosulfonsäure herzustellen, ferner aus Äthyl-o-toluidin über die von O. Fischer und Hepp[1]) dargestellte Nitrosoverbindung die 1-Amino-5-methyl-4-äthylanilin-2-thiosulfonsäure.[2])

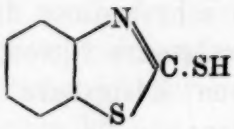
Bei der Behandlung der Säuren mit 1 Mol. Dimethylsulfat in soda-alkalischer Lösung werden fast ausschließlich die Thiosulfonsäureester erhalten, bei der Diäthylverbindung hatte sich nebenher in geringer Menge eine alkylierte Säure gebildet.

Läßt man die Aminodimethylanilinthiosulfonsäure mit Ammoniak und Schwefelkohlenstoff stehen, so bildet sich primär das Losanitschsche Salz[3]), welches dann unter Abspaltung von SO_3 und S in 5-Dimethylamino-1-mercaptobenzothiazol übergeht:

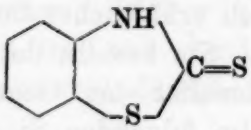


II.

Die Substanz ist ein Derivat des von A. W. Hofmann[4]) aus o-Aminothiophenol und Schwefelkohlenstoff erhaltenen Mercaptobenzothiazols (III), mit dem es in seinen Eigenschaften



III.



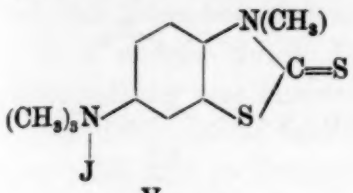
IV.

große Ähnlichkeit zeigt. Mit Wasserstoffsuperoxyd ließ sich das Mercaptan zum Disulfid oxydieren, einer roten, krystallisierten Substanz, welche bei der Reduktion das Thiazol zurückliefert. Diese Verbindung ist tautomer im Sinne der Formeln III und IV, was sich bei der Alkylierung kundgab. Aus dem Alkalisalz entstand mit Jodmethyl das Jodmethylat

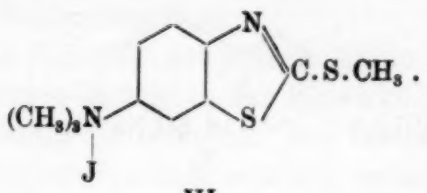
---

[1]) Ann. Chem. **286**, 163 (1895).
[2]) Ber. **25**, 1614 (1892).
[3]) Ber. **24**, 3021 (1891); dies. Journ. [2] **65**, 365 (1902).
[4]) Ber. **20**, 1789 (1887).

des N-Alkyläthers V, aus dem Silbersalz dagegen das Jodmethylat des S-Alkyläthers VI.

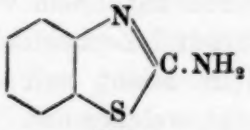


V.

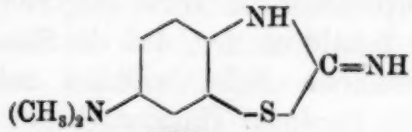


VI.

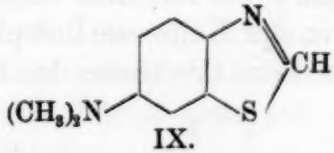
Während nach A. W. Hofmann aus o-Aminophenylmercaptan und Blausäure Benzothiazol und Ammoniak entsteht, bildet sich durch Einwirkung von Cyankalium auf die Aminodimethylanilinthiosulfonsäure das Derivat des 1-Aminobenzothiazols VII, welches durch elektrolytische Reduktion von o-Nitrorhodanbenzol von Fichter und Beck[1]) dargestellt



VII.



VIII.



IX.

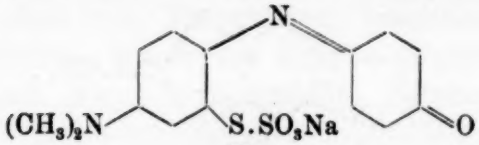
worden ist; es wird als schwach basisch beschrieben. Die hier erhaltene Verbindung ist die desmotrope Iminform VIII, denn sie gibt mit salpetriger Säure ein nicht krystallisierendes Nitrosamin. Auffallend ist die Beständigkeit gegen Salzsäure bis 170°, was vielleicht durch Umlagerung in die tautomere Form zu erklären ist.

Die Aminodimethylanilinthiosulfonsäure ließ sich nicht mit Acylchloriden oder Essigsäureanhydrid kondensieren, dagegen gelang es, mittels Ameisensäure das 5-Dimethylaminobenzothiazol IX, ein Derivat des A. W. Hofmannschen Methenylaminophenylmercaptans, darzustellen.

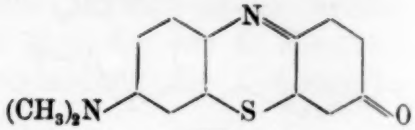
Mit Phenol kann die Dimethylanilinthiosulfonsäure in alkalischer Lösung bei niedriger Temperatur leicht mittels Natriumhypochlorit zu einer Thiosulfonsäure des Phenolblaus

[1]) Ber. **44**, 3638 (1911).

von der Formel X oxydiert werden, welche sehr gut krystallisiert und mit Anilin in essigsaurer Lösung ein krystallisiertes



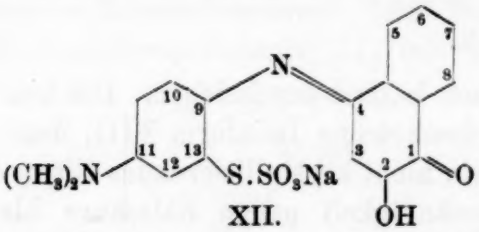
X.



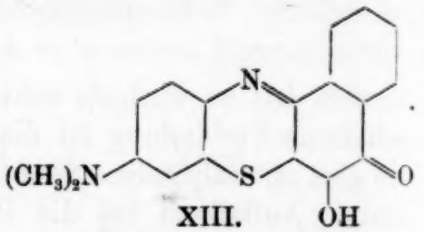
XI.

Anilinderivat gab. Auch das entsprechende Indophenol aus m-Chlorphenol war gut darstellbar. Bei ersterer Verbindung trat beim Stehen in ätzalkalischer Lösung von selbst Ringschluß zum 9-Dimethylamino-3-oxythiazim XI, dem Dimethylthionolin von Bernthsen[1]), ein.

Von großem Interesse ist eine Anwendung, welche die Aminodimethylanilinthiosulfonsäure nach patentiertem Verfahren der Farbenfabriken vorm. Bayer[2]) gefunden hat. Sein wesentlicher Inhalt ist der, daß die Säure sich mit 1,2-naphtochinon-4-sulfosaurem Salz, welches bekanntlich leicht mit Basen reagiert, zu einem Thiazinfarbstoff vereinigt, welcher den Namen Brillantalizarinblau führt. Die Reaktion verläuft in zwei Phasen; zunächst bildet sich in der Kälte ein Indophenol von folgender Struktur XII, welches beim Erwärmen den Ring schließt, XIII.



XII.



XIII.

Das Zwischenprodukt ist besonders leicht isolierbar, wenn man die 4,6-Disulfosäure des 1,2-Naphtochinons heranzieht. Es scheidet sich bei Zimmertemperatur ein Krystallbrei des Indophenols ab. In der Wärme erfolgt ebenfalls Bildung eines Thiazims, welches wegen seiner Wasserlöslichkeit die färberischen Eigenschaften der Farbstoffgruppe in ausgezeichnetem Maße zeigt. Es sind einerseits basische Farbstoffe, haben andererseits aber auch ausgesprochene Verwandtschaft zu Metallbeizen und geben auf Chrombeize ein sehr schönes Blau. Die

[1]) Ann. Chem. **230**, 171 (1885).
[2]) D.R.P. 83046, 84849.

Diäthylanilinthiosulfonsäure ließ sich gleichfalls mit 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure zu dem entsprechenden Thiazin vereinigen, wobei das Zwischenprodukt zu beobachten war.

Eine andere durch Patente bekannt gewordene Methode zur Darstellung von Thiosulfonsäuren besteht in der Einwirkung von Natriumthiosulfat und Essigsäure auf Chinone. Aus Benzochinon[1]) läßt sich so Hydrochinonthiosulfonsäure erhalten, welche sich zur Chinonthiosulfonsäure oxydieren läßt. Ihre Reaktionsfähigkeit gegen Basen führte aber nicht zur Bildung von einfachen Derivaten. β-Naphtochinon[2]) gibt nach diesem Verfahren eine 1,2-Dioxynaphtalinthiosulfonsäure, welche sich durch salpetrige Säure zur 1,2-Naphtochinonthiosulfonsäure oxydieren ließ. Die Stellung der Thiosulfonsäuregruppe als in 4 befindlich konnte dadurch erwiesen werden, daß die Verbindung mit Anilin in das bekannte Anilidonaphtochinon überging. Mit Amidodimethylanilinthiosulfonsäure wurde dasselbe Brillantalizarinblau gewonnen, wie aus 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure.

Es fand sich weiter, daß auch α-Naphtochinon sich nach derselben Methode in eine 1,4-Dioxynaphtalinthiosulfonsäure überführen ließ, die mit Ferricyankalium zur α-Naphtochinonthiosulfonsäure oxydiert wurde. Daß die schwefelhaltige Gruppe im Chinonkern steht, ergibt sich aus der Überführung in p-Toluidinonaphtochinon.

Beschreibung der Versuche.

1-Amino-4-N-dimethylanilin-2-thiosulfonsäure (I).

18,7 g frisch bereitetes salzsaures Nitrosodimethylanilin wurde mit der zehnfachen Menge Wasser und 20 g Eisessig unter Erwärmen gelöst, wieder abgekühlt[3]) und auf einmal 75 g Natriumthiosulfat in 150 g Wasser zugegeben. Wenn nach einiger Zeit Aufhellung eintritt, leitet man durch Reiben die Krystallisation ein und filtriert, sobald die Abscheidung in der Kälte nicht mehr zunimmt. Von selbst erfolgt die Krystallisation meist erst nach längerer Zeit und man erhält dann eine

[1]) D.R.P. 175070. [2]) D.R.P. 71314.

[3]) Man kann jetzt auch mit Natriumacetat teilweise oder ganz abstumpfen, ohne daß die Ausbeute erheblich wächst.

blau gefärbte Säure, die aus Soda und Essigsäure umgelöst werden muß. Die Ausbeute beträgt 30—40% der Theorie. Schmp. 194—195° unter Zersetzung. Aus der Mutterlauge wurden keine krystallisierten Substanzen erhalten.

0,121 g gaben 12,5 ccm N bei 22,5° und 760 mm.

Berechnet für $C_9H_{13}O_3N_2S_2$:		Gefunden:
N	11,3	11,65%.

1-Amino-4-dimethylanilin-2-thiosulfonsäure-methylester.

1 g Säure wurde in 10 Tln. Wasser und 2 g Soda gelöst und 1 Mol. Dimethylsulfat zugetropft. Beim Umschütteln löste es sich und der Ester schied sich in grünlichen Krystallen ab. Die Substanz ist in Alkali nicht löslich, leicht in verdünnten Säuren. In organischen Lösungsmitteln im allgemeinen schwer löslich, krystallisierte sie aus 50prozent. Essigsäure in fast farblosen Prismen vom Schmp. 236—238°. Andere Methylierungsprodukte waren nicht in erheblichem Maße gebildet.

5-Dimethylamino-1-mercaptobenzothiazol (II).

15 g Thiosulfonsäure wurden in 15 g 20prozent. Ammoniak gelöst, etwas Wasser und 4,5 g Schwefelkohlenstoff zugefügt. Beim Durchschütteln tritt unter Erwärmung nach einiger Zeit Reaktion ein; nach Zugabe von 10 g Alkohol wurde über Nacht stehen gelassen. Nach Verjagen des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs auf dem Wasserbade wurde der entstandene Krystallbrei abfiltriert, mit Alkohol verrieben und dann mit Äther, bis dieser nur schwach gefärbt ablief. Ausbeute 9 g. Die Substanz wird jetzt in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Essigsäure wieder gefällt und aus Benzol krystallisiert. Vorteilhafter noch ist es, das Rohprodukt in verdünnter Salzsäure durch Erwärmen zu lösen, das im Filtrate sich ausscheidende Salz mit verdünnter Natronlauge aufzunehmen, wobei ein blauer Farbstoff zurückbleibt und mit Essigsäure oder Kohlensäure wieder zu fällen. Die Verbindung bildet seidenglänzende gelbe Nadeln, welche bei 230° unter Braunfärbung schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Essigester, schwer in Äther, ist amphoter und gibt krystallisierte farblose Salze mit

Mineralsäuren. Die salzsaure Lösung zeigt mit Eisenchlorid nach einiger Zeit eine blauviolette Färbung. Die alkoholische Lösung gibt mit ammoniakalischer Silbernitratlösung einen grüngelben, amorphen, lichtempfindlichen Niederschlag; auch Bleiacetat, Kupfersulfat und Quecksilberchlorid fällen gelbe Salze; im letzteren Falle wird dasselbe beim Stehen rot und krystallinisch.

0,1494 g gaben 0,283 g CO_2 und 0,065 g H_2O.
0,1334 g „ 15,4 ccm N bei 14,5° und 758 mm.
0,1212 g „ 0,2694 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_{10}N_2S_2$:		Gefunden:
C	51,43	51,66 %
H	4,75	4,87 „
N	13,33	13,63 „
S	30,48	30,41 „ .

0,116 g, 0,147 g in 15 g Aceton gaben 0,063°, 0,08° Siedepunktserhöhung.

	Berechnet:	Gefunden:	
Mol.-Gew.	210	202	208.

Die Verbindung zeigt keine Senfölreaktionen, sie wird durch Alkohol, Ammoniak, Anilin nicht verändert, ebenso nicht durch gelbes Quecksilberoxyd und Bleicarbonat; von Reduktionsmitteln wird sie nicht angegriffen und läßt sich auch nicht verseifen. In salzsaurer Lösung gibt Natriumnitrit einen gelbroten Niederschlag, der sich in Natronlauge rotviolett löst und ein krystallisiertes gelbes Salz bildet, welches mit Wasser dissoziiert.

Benzoylverbindung.

0,6 g des Thiazols wurden in alkalischer Lösung benzoyliert, wobei die Benzoylverbindung sich ausscheidet und allmählich erhärtet. Aus 80prozent. Alkohol erhält man feine goldgelbe Nadeln. Die Substanz ist leicht löslich in Eisessig, Benzol, Alkohol, Essigester, schmilzt bei 119—120° und bildet ein farbloses saures Salz, welches leicht dissoziiert.

0,1359 g gaben 0,3030 g CO_2 und 0,0533 g H_2O.
0,1479 g „ 11,4 ccm N bei 15° und 758 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}ON_2S_2$:		Gefunden:
C	61,15	60,81 %
H	4,46	4,55 „
N	8,9	9,06 „ .

Durch Benzoylieren in Pyridin wird dieselbe Substanz erhalten; mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entstand kein Acetylderivat.

Tautomerie des Dimethylaminomercaptobenzothiazols. N-Methyläther (V).

Das Kaliumsalz des Thiazols wird durch Erwärmen der Verbindung mit alkoholischer Kalilauge beim Erkalten in farblosen, etwas violettstichigen Nädelchen erhalten.

0,7 g derselben wurden mit 4 g Jodmethyl im Rohr $1^1/_2$ Stunden auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung von Jodkalium mit einigen Tropfen Wasser versetzt, filtriert und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält sternförmig gruppierte Nadeln vom Schmp. 187° (unter Zersetzung). Die wäßrige Lösung der Substanz gibt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Jodsilber, was auf die Bildung eines Jodmethylats der Formel V hinweist.

0,070 g gaben 4,7 ccm N bei 17,5° und 759 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{18}N_2S_2J$:	Gefunden:
N 7,6	7,86 %.

S-Methyläther (VI).

Das Thiazol wird in Ammoniak unter Erwärmen gelöst und in der Siedehitze ammoniakalische Silberlösung zugegeben; der amorphe Niederschlag wird heiß abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Die Reaktion mit Jodmethyl beginnt schon in der Kälte und wird im Rohr bei 100° vollendet. Man löst das Methylderivat mit heißem Wasser heraus, dampft ein und krystallisiert die sich ausscheidenden farblosen Nadeln aus Methylalkohol um, worin die Substanz schwerer löslich ist als die isomere und sich in rosettenförmigen Krystallaggregaten vom Schmp. 205° abscheidet. Sie ist ebenfalls ein Jodmethylat.

0,0596 g gaben 4,05 ccm N bei 17,5° und 749 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{18}N_2S_2J$:	Gefunden:
N 7,6	7,85 %.

Bis-(Dimethylaminobenzothiazol)-disulfid.

Die Oxydation erfolgt am glattesten durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die alkoholische oder salzsaure

Lösung[1]) des Mercaptans; man erhält so das Disulfid als rote, krystallinische Substanz. Leicht löslich in heißem Benzol, schwerer in Alkohol, woraus rote Krystalle vom Schmp. 161° sich ausscheiden. Aus Benzol und Ligroin entstehen gut ausgebildete, spindelförmige Krystalle.

0,1309 g gaben 15,35 ccm N bei 19° und 764 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{18}S_4N_4$:		Gefunden:
N	13,4	13,56 %.

Die Substanz bildet ein farbloses, salzsaures Salz, welches in mineralsaurer Lösung beim Erwärmen mit Zink in das Mercaptan zurückgeführt wird, das auf Zusatz von Natriumacetat sich abscheidet.

5-Dimethylamino-1-iminobenzothiazol (VIII).

1 g Aminodimethylanilinthiosulfonsäure wurde in 10 g Wasser und 1,2 g calc. Soda gelöst und 0,3 g Cyankalium in wenig Wasser zugegeben. Beim Umrühren scheiden sich bald gelbbraune krystallinische Flocken ab. Die Ausbeute wird verbessert, wenn die Thiosulfonsäure in wenig Wasser suspendiert und die konzentrierte Cyankaliumlösung zugegeben wird. Die Substanz scheidet sich als Öl ab, welches bald erstarrt. Ausbeute 50% der Theorie. Man erhält aus alkoholhaltigem Wasser schwach gefärbte Nädelchen vom Schmp. 176—177°.

0,1378 g gaben 0,2838 g CO_2 und 0,0712 g H_2O.
0,099 g „ 18,95 ccm N bei 15° und 751 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}N_3S$:		Gefunden:
C	55,96	56,17 %
H	5,70	5,78 „
N	21,80	22,12 „ .

Die Verbindung wird durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure selbst bei 175° nicht gespalten, auch von Zink und Salzsäure nicht reduziert. Die chlorwasserstoffsaure Lösung gibt auf Zusatz von Nitrit ein rotes, amorphes Produkt, welches ein Nitrosamin zu sein scheint und mit alkalischer β-Naphtollösung nicht kuppelt.

[1]) Bei zu weitgehender Oxydation erhält man einen blauvioletten Farbstoff.

Benzoylverbindung.

Entsteht in Pyridinlösung mit überschüssigem Benzoylchlorid, wobei nur ein Acylrest eintritt. Die mit verdünnter Säure isolierte Substanz erhärtet allmählich und krystallisiert aus Alkohol in grüngelben Nadeln. Schmp. 218—219° unter Dunkelfärbung.

0,1136 g gaben 13,95 ccm N bei 15° und 749 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}ON_3S$:		Gefunden:
N	14,1	14,38 %.

5-Dimethylaminobenzothiazol (IX).

1 g Thiosulfonsäure wurde mit überschüssiger 80 prozent. Ameisensäure 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der schmutzig blauen Lösung fällt Soda die krystallinische Base aus. Die Substanz ist im allgemeinen leicht löslich und krystallisiert aus viel heißem Wasser in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 79°. Konzentrierte Säuren lösen leicht.

0,105 g gaben 14,25 ccm N bei 18° und 753 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}N_2S$:		Gefunden:
N	15,73	15,73 %.

3-Dimethylaminoindophenol-1-thiosulfonsaures Natrium (X). (Phenolblauthiosulfonsaures Natrium.)

3 g Thiosulfonsäure wurden in 37 ccm Wasser und 3,5 g Soda gelöst, 1,1 g Phenol in 40 ccm Wasser, 2 g Natriumacetat zugefügt und 2 Mol einer etwa 4 prozent. Natriumhypochloritlösung bei 0° zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich sofort rein blau und scheidet allmählich das Natriumsalz des Indophenols als grünlichen Krystallbrei ab. Zur Reinigung wurde die Substanz mit Äther ausgezogen, dann in Wasser gelöst und mit Natriumacetat ausgesalzen, wobei sie sich in grünlichen Nadeln abscheidet. Es wurde mit verdünnter Natriumacetatlösung und 50 prozent. Alkohol nachgewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0,164 g gaben 10,95 ccm N bei 23° und 754 mm.
0,114 g „ 0,0226 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_4N_3S_2Na$:		Gefunden:
N	7,78	7,60 %
Na	6,4	6,48 „ .

Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes scheidet das freie Indophenol auf Zugabe von wenig Essigsäure in rötlichen Nadeln ab, welche von Mineralsäuren leicht gespalten werden.

0,153 g gaben 10,4 ccm N bei 18,5° und 760 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_4N_2S_2$:	Gefunden:
N 8,28	7,94 %.

9-Dimethylaminophenthiazon (Dimethylthionolin) (XI).

Das indophenolthiosulfonsaure Salz ist an und für sich in wäßriger Lösung beständig, verändert sich aber auf Zusatz von Alkali. 2 g Natriumsalz wurden in Wasser gelöst und mit 20 prozent. Natronlauge versetzt, bis das Salz anfing, sich auszuscheiden. Schon nach kurzer Zeit ging die Farbe über Violett nach Rotviolett hin, zugleich trat der Geruch nach Dialkylamin auf. Nach 3 Tagen wurde der entstandene dunkle Niederschlag filtriert und mit Wasser gewaschen. Die alkoholische Lösung der Substanz schied nach dem Konzentrieren auf $^1/_4$ grünliche Nadeln ab, welche durch Krystallisation aus Benzol gereinigt wurden. Auch hier ist Einengen der Lösung notwendig. Die Eigenschaften entsprechen den Angaben von Bernthsen, doch beobachteten wir in Benzollösung blaue Fluorescenz der roten Lösung, in Wasser dagegen nicht. Alkohol löst violett mit bräunlicher, Chloroform feuerrot mit blauer Fluorescenz. Ligroin löst schwer mit scharlachroter Farbe.

0,050 g gaben 4,85 ccm N bei 27° und 755 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}ON_2S$:	Gefunden:
N 10,94	10,91 %.

Aus der alkalischen Mutterlauge fällt auf Zusatz von Essigsäure Thionol aus, welches die Eigenschaften der von Bernthsen beschriebenen Verbindung zeigte, aber nicht krystallisiert erhalten wurde.

3-Dimethylamino-3'-chlorindophenol-1-thiosulfonsaures Natrium.

Die Indophenolbildung aus der Thiosulfonsäure unter Verwendung von m-Chlorphenol statt Phenol verlief in derselben

Weise und die Substanz schied sich in grünlichen Krystallen ab, welche sich aus Wasser umkrystallisieren ließen.

0,1575 g gaben 9,6 ccm N bei 20° und 748 mm.
0,4319 g „ 0,0759 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2ClNa$:		Gefunden:
N	7,1	6,99 %
Na	5,83	5,69 „ .

Essigsäure fällt aus der alkalischen Lösung die freie Verbindung in rötlichen Nadeln. Ein Ringschluß durch Alkali ließ sich nicht herbeiführen.

9-Dimethylamino-6-oxy-5-oxo-benzonaphtoparathiazim. (Brillantalizarinblau) (XIII).

1 g Thiosulfonsäure wurde mit 20 prozent. Soda gelöst und 0,96 g mit wenig Wasser verriebenes 2-naphtochinon-4-sulfosaures Kalium zugegeben; die entstandene braunrote Flüssigkeit schied beim Stehen geringe Mengen eines Zwischenproduktes ab und wurde dann auf dem Wasserbade 2—3 Stunden erhitzt, wobei ein blauvioletter Körper in Nädelchen auskrystallisierte. Ausbeute 0,9 g. Die Substanz löst sich sehr schwer blauviolett in Alkohol, carmoisinrot in Benzol, Essigester, etwas leichter in Eisessig mit blauer Farbe, in Xylol blutrot. Aus Benzol krystallisieren feine Nadeln. Konzentrierte Mineralsäuren lösen grün. Die filtrierte Lösung in konzentrierter Salzsäure scheidet nach Verdünnen mit viel Wasser die Substanz in violettschwarzen Flocken ab. Aus der heißen salzsauren Lösung krystallisiert das salzsaure Salz in blaß rosaroten Nadeln aus, welche leicht dissoziieren. Die Substanz löst sich bei Vermeidung jeden Überschusses auch in verdünntem Alkali mit blauer Farbe. Bei 160° beginnt die Verbindung zu sintern und zersetzt sich bei 305—308° unter Aufblähen.

0,1624 g gaben 0,397 g CO_2 und 0,065 g H_2O.
0,1136 g „ 8,5 ccm N bei 16,5° und 750 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_2N_2S$:		Gefunden:
C	67,08	66,67 %
H	4,35	4,66 „
N	8,7	8,68 „ .

Die warme Lösung in konzentrierter Salzsäure gibt mit Zinnchlorür eine Leukoverbindung, welche beim Erkalten sich

ausscheidet. Die Lösung derselben in Natronlauge nimmt aus der Luft Sauerstoff auf unter Blaufärbung und Abscheidung des Farbstoffes in krystallinischer Form.

11-Dimethylamino-2-oxyindonaphtol-6-sulfosaures Kalium-13-thiosulfonsaures Kalium (XII).

2 g Thiosulfonsäure wurden mit 1 g Kaliumcarbonat in 20 ccm Wasser gelöst und 3,2 g 1,2-naphtochinon-4,6-disulfonsaures Kalium in 32 ccm Wasser hinzugegeben. Es trat zunächst Verfärbung nach Dunkelgrün ein, dann Abscheidung des krystallisierten Indophenols. Am anderen Tage wurde filtriert und mit Chlorkaliumlösung nachgewaschen; die Substanz wurde in Wasser von 80° gelöst, wovon sie mit rotvioletter, etwas braunstichiger Farbe aufgenommen wird. Beim Erkalten krystallisierte die Verbindung in hellblauen Nadeln. Ausbeute 2 g. Alkalien lösen rotbraun, Säuren gelb; beim Erhitzen erfolgt Entfärbung unter Spaltung. Der Ringschluß erfolgt durch Erhitzen mit Alkalien.

0,162 g gaben 6,9 ccm N bei 20° und 761 mm.
0,1524 g „ 0,0466 g K_2SO_4.
0,1557 g „ 0,1956 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_8N_2S_3K_2$:		Gefunden:
N	5,0	4,86 %
K	13,95	13,72 „
S	17,17	17,25 „ .

9-Dimethylamino-6-oxy-5-oxo-naphtoparathiazim-2-sulfosaures Kalium.

3,7 g Thiosulfonsäure wurden in 37 ccm Wasser und 4 g Kaliumcarbonat gelöst und 6 g 1,2-naphtochinon-4,6-disulfosaures Kalium in 120 ccm Wasser zugefügt. Nach eintägigem Stehen wird auf dem Wasserbade erhitzt, worauf sich das Indophenol löst, während sich der Farbstoff bald abzuscheiden beginnt. Nach 6 stündigem Erhitzen wurde die Substanz abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Ausbeute: 3,5 g. Sie löst sich in viel heißem Wasser mit blauvioletter Farbe und wird durch Zusatz von etwas Chlorkalium in blauen Flocken abgeschieden. Bei längerem Erhitzen der wäßrigen Lösung erfolgt Dissoziation. Konzentrierte Schwefelsäure löst gelb.

0,1242 g gaben 0,0242 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{18}H_{13}O_5N_2S_2K$:		Gefunden:
K	8,88	8,74 %.

Der freie Farbstoff läßt sich aus der wäßrigen Lösung des Salzes mit Säure ausfällen; er ist schwarzviolett, löst sich in viel heißem Wasser blauviolett und scheidet sich in Nädelchen beim Stehen ab. Von sehr verdünntem Alkali ohne Überschuß wird er gelöst.

0,1622 g gaben 9,8 ccm N bei 22° und 756 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_5N_2S_2$:		Gefunden:
N	7,0	6,94 %.

1-Amino-4-diäthylanilin-2-thiosulfonsäure.

Die Darstellung aus salzsaurem Nitrosodiäthylanilin geschieht in derselben Weise, wie die der dimethylierten Säure. Man stumpft die Lösung der Nitrosobase mit Natriumacetat bis zur beginnenden Abscheidung ab und gibt die konzentrierte Thiosulfatlösung auf einmal zu. Die Entfärbung tritt langsam ein und die Abscheidung der Säure wird durch Reiben beschleunigt. Sie wird eventuell durch Umlösen aus Soda und Essigsäure gereinigt und zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die Verbindung ist gegen Oxydation beständiger als die homologe Substanz und schmilzt bei 228—230° unter Zersetzung. Ausbeute 25% der Theorie.

0,1193 g gaben 10,55 ccm N bei 21° und 751 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3N_2S_2$:		Gefunden:
N	10,14	10,14 %.

Veresterung.

Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat in sodaalkalischer Lösung bildet sich, wie bei der Aminodimethylanilinthiosulfonsäure, der Ester der Thiosulfonsäure, welcher nach wiederholter Krystallisation aus Methylalkohol bei 199° unter Gasentwicklung schmilzt.

0,0834 g gaben 6,9 ccm N bei 19° und 750 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_3S_2N_2$:		Gefunden:
N	9,65	9,54 %.

Wird das alkalische Filtrat des Esters angesäuert, so scheidet sich nach einigem Stehen in geringer Menge eine

methylierte Säure ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Wasser nach vorheriger Gelbfärbung bei 189° unter Gasentwicklung schmilzt.

9-Diäthylamino-6-oxy-5-oxo-benzonaphtoparathiazim.

2 g Aminodiäthylanilinthiosulfonsäure wurden in wenig 20prozent. Soda unter Erwärmen gelöst und in der Kälte 1,8 g 1,2-naphtochinon-4-sulfosaures Kalium, in wenig Wasser aufgeschlemmt, zugegeben. Es erfolgt Lösung unter Violettfärbung und Abscheidung des Zwischenproduktes (Filtrat A). Es löst sich in Wasser mit violetter Farbe, die auf Zusatz von Soda bräunlich wird. In der Wärme tritt sehr leicht Kondensation ein, so daß die Verbindung sich nicht umkrystallisieren ließ. Durch Erhitzen des Filtrats A erfolgt, wie durch Erwärmen des Zwischenproduktes mit Alkali, die Kondensation zum Thiazim. Die Substanz schließt sich in ihren Eigenschaften dem Dimethylderivat an, ist aber in organischen Solventien leichter löslich und krystallisiert aus Benzol in grünen Nadeln, welche unter Violettfärbung des Röhrchens gegen 215° sintern.

0,0904 g gaben 6,45 ccm N bei 21° und 744 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_2N_2S$:		Gefunden:
N	8,0	8,06 %.

1-Amino-5-methyl-4-äthylanilin-2-thiosulfonsäure.

3 g salzsaures Nitroso-o-äthyltoluidin wurde in der achtfachen Menge Wasser und 4 g Eisessig gelöst, mit Natriumacetat versetzt und 12 g Natriumthiosulfat in der doppelten Menge Wasser zugegeben. Die Flüssigkeit hellte sich langsam auf und die Thiosulfonsäure krystallisierte allmählich aus. 0,8 g. Durch Umlösen mit Soda und Essigsäure und Krystallisation aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle erhält man farblose Prismen vom Schmp. 232° unter Zersetzung.

Hydrochinonthiosulfonsäure.

Die Verbindung wurde nach Angabe der Patentschrift durch Einfließenlassen einer Lösung von Chinon in Eisessig in eine Natriumthiosulfatlösung erhalten. Nach Zugabe von

Chlorkalium schied sich das Kaliumsalz aus, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol farblose Nadeln bildet. In alkalischer Lösung erfolgt Gelbfärbung durch Oxydation.

0,1974 g gaben 0,3515 g $BaSO_4$.
0,1335 g „ 0,045 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_6H_5O_5S_2K$:		Gefunden:
S	24,63	24,46 %
K	15,04	15,12 „ .

Chinonthiosulfonsäure.

Man erhält das Kaliumsalz der Säure durch Zusatz von Kaliumbichromat und Schwefelsäure zur wäßrigen Lösung der Hydrochinonthiosulfonsäure; es scheidet sich in gelben Nadeln ab.

0,3106 g gaben 0,1065 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_6H_3O_5S_2K$:		Gefunden:
K	15,13	15,37 %.

Die wäßrige Lösung der Substanz färbt sich mit wenig Anilin rot, mit mehr gelb unter Abscheidung eines amorphen, gelben Körpers. Er löste sich in verdünnter Natronlauge braun, in konzentrierter Schwefelsäure violett, ließ sich aber nicht krystallisiert erhalten.

Auch die Hydrochinontetrathiosulfonsäure konnte nach der Patentschrift dargestellt werden; eine Oxydation derselben durchzuführen, gelang nicht.

1,2-Dioxynaphtalin-4-thiosulfonsäure.

2,5 g β-Naphtochinon, welches aus Orange II über das Amido-2-naphtol dargestellt war, wurde in 15 ccm Wasser eingetragen und mit 5 g Natriumthiosulfat in 20 ccm Wasser verrührt. Auf Zugabe von 8 ccm 20 prozent. Essigsäure ging der größte Teil in Lösung. Die Thiosulfonsäure ließ sich durch festes Chlorkalium als Salz abscheiden, welches aus heißem Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure umkrystallisiert wurde.

0,3571 g gaben 0,5386 g $BaSO_4$.
0,3968 g gaben 0,1108 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{10}H_7O_5S_2K$:		Gefunden:
S	20,67	20,72 %
K	12,6	12,53 „ .

1,2-Naphtochinon-4-thiosulfonsäure.

1 g 1,2-Dioxynaphtalin-4-thiosulfonsäure wurden in 40 ccm Wasser gelöst, 1 g Essigsäure und 0,8 g Kaliumnitrit in wenig Wasser zugegeben. Unter Gasentwicklung erfolgt die Oxydation zur Naphtochinonthiosulfonsäure, deren Kaliumsalz sich in gelben Nadeln abscheidet. Durch Umkrystallisieren aus Wasser von 60° ließ sich die Verbindung reinigen. Wenig löslich in Alkohol mit gelber Farbe.

0,1913 g gaben 0,054 g K_2SO_4.
0,1837 g „ 0,2786 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_5O_5S_2K$:		Gefunden:
K	12,68	12,66 %
S	20,8	20,83 „ .

Durch Erhitzen des Salzes mit Wasser über 70° scheidet sich eine in Wasser und organischen Solventien unlösliche Substanz ab. Bemerkenswerterweise wird die Thiosulfonsäuregruppe in 4 genau so leicht gegen basische Reste ausgetauscht, wie die Sulfogruppe. Wird die konzentrierte wäßrige Lösung des Salzes mit Anilin geschüttelt, so scheidet sich das bekannte 4-Anilino-β-naphtochinon ab, welches aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 243° zeigt (N: ber. 5,62, gef. 5,68 %). Mit p-Amindimethylanilinthiosulfonsäure bildet die Naphtochinonthiosulfonsäure Brillantalizarinblau wie die Naphtochinonsulfosäure.

1,4-Dioxynaphtalin-2-thiosulfonsäure.

5 g α-Naphtochinon wurden mit 30 ccm 50 prozent. Alkohol verrieben, 20 g Natriumthiosulfat in 40 g Wasser und 10 ccm 50 prozent. Essigsäure zugegeben, worauf das Chinon bald in Lösung ging. Nach Zusatz von etwas schwefliger Säure wurde filtriert und durch Zusatz von Chlorkalium das Kaliumsalz der entstandenen 1,4-Dioxynaphtalin-2-thiosulfonsäure ausgesalzen. Es wird filtriert, mit Chlorkalium, Alkohol und Äther gewaschen.

0,2413 g gaben 0,0685 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{10}H_7O_5S_2K$:		Gefunden:
K	12,6	12,74 % .

Die wäßrige Lösung zersetzt sich beim längeren Stehen, rasch beim Erwärmen unter Abscheidung einer grünen, amorphen Substanz. Sie wird durch Alkali violettrot gefärbt.

1,4-Naphtochinon-2-thiosulfonsäure.

2 g 1,2-dioxynaphtalinthiosulfonsaures Kalium wurden in wenig Wasser gelöst und 5 g Kaliumferricyanid in 25 g Wasser zugegeben. Nach vorübergehender Dunkelfärbung schied sich das Oxydationsprodukt in gut ausgebildeten, gelben Prismen aus. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 80° warmem Wasser wurde es rein erhalten.

0,1868 g gaben 0,2650 g CO_2 und 0,0288 g H_2O.
0,1377 g „ 0,2073 g $BaSO_4$.
0,2275 g „ 0,0634 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{10}H_5O_5S_2K$:		Gefunden:
C	38,93	38,7 %
H	1,63	1,72 „
S	20,8	20,68 „
K	12,68	12,51 „ .

In Alkohol löst sich die Verbindung mit gelber Farbe, bei längerem Erhitzen bildet sich eine violette Substanz, die aus Benzol in braunen Nadeln vom Schmp. 290° krystallisierte. Bei Einwirkung von p-Toluidin auf die wäßrige Lösung der Naphtochinonthiosulfonsäure bildet sich p-Toluidinonaphtochinon vom Schmp. 200°. Bei der Reduktion entwickelt sich Schwefelwasserstoff; nach dem Erkalten der farblosen Lösung schieden sich gelbliche Nadeln ab, welche bei 134° schmolzen, sich in Alkali rot lösen und noch schwefelhaltig sind.

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

Die Synthese des Divarins.

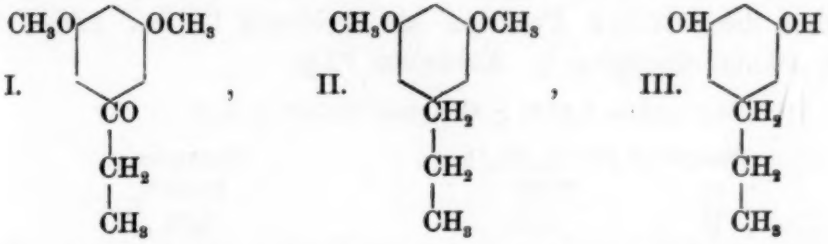
Von

F. Mauthner.

(Eingegangen am 20. Juni 1924.)

In dem soeben erschienenen Heft Nr. 6 der Deutschen chem. Gesellschaft veröffentlichten Abhandlung von A. Sonn und B. Scheffler[1]) veranlaßt mich zu der Veröffentlichung der folgenden, schon vor einiger abgeschlossenen Untersuchung.

Vor zwei Jahren führte ich[2]) die Synthese des Dimethyldivarins (II) durch und gab später[3]) eine bequeme Darstellungs-



weise des für diese Synthese nötigen Metadimethoxyphenyläthylketons (I) an. Dieses Keton lieferte bei der Reduktion nach der Methode von Clemmensen das 3,5-Dimethoxy-1-propylbenzol (II). Bei der Entalkylierung mittels konzentrierter Jodwasserstoffsäure entsteht daraus das Metadioxypropylbenzol, welches in allen Eigenschaften sich identisch erwies mit dem von Hesse[4]) aus der Evernia divaricata isolierten Divarin. Da Hesse diese Konstitutionsformel nur aus

[1]) Ber. **57**, 959 (1924).
[2]) Dies. Journ. [2] **103**, 391 (1922).
[3]) Dies. Journ. [2] **107**, 103 (1924).
[4]) Dies. Journ. [2] **83**, 42 (1911).

dem analytischen Befunde und aus der Ähnlichkeit dieser Verbindung mit dem Orcin ableitete, so ist erst durch diese Synthese die Konstitution des Divarins als 3,5-Dioxy-1-propylbenzol erwiesen.

Experimenteller Teil.

3,5-Dimethoxy-1-propylbenzol.

Das zur Darstellung dieser Verbindung nötige 3,5-Dimethoxyphenyl-1-äthylketon wurde nach der früher angegebenen Weise[1]) dargestellt.

36,9 g Keton wurden mit 185 g amalgamiertem Zink versetzt und mit 560 ccm Salzsäure (1 Teil konzentrierte Salzsäure + 1 Teil Wasser) 8 Stunden lang im kräftigen Sieden erhalten. Während der Reaktion wurden noch 280 g konzentrierte Salzsäure nach und nach hinzugefügt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde öfter mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Öl wurde der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die mittlere Fraktion als farbloses Öl bei 126—127° bei 10 mm überging.[2]) Ausbeute 12 g.

0,1268 g gaben 0,3425 g CO_2 und 0,1028 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	73,33	73,66 %
H	8,88	9,00 „ .

3,5-Dioxy-1-propylbenzol (Divarin).

Die Entalkylierung wird am zweckmäßigsten mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure wie folgt ausgeführt:

3 g 3,5-Dimethoxy-1-propylbenzol wurden in 20 ccm Eisessig gelöst, erwärmt, mit 15 ccm Jodwasserstoffsäure (1,96) versetzt und 5 Stunden lang im Sieden erhalten. Nachdem wurde die Lösung mit Wasser versetzt und mit festem Natriumcarbonat neutralisiert. Die Reaktionsmasse wurde hierauf mit Äther ausgezogen, die Lösung mit Bisulfitlösung gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

Abdestillieren des Lösungsmittels erstarrt bald die Reaktionsmasse zu Nadeln. Dieselbe wird auf Tonteller getrocknet, dann aus Benzol und Petroläther unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Das Divarin krystallisiert in farblosen Nadeln, die Krystallbenzol enthalten, das bei längerem Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure entweicht. Ausbeute 1,2 g. Die Substanz schmilzt bei 83—84° und besitzt die von Hesse angegebenen Eigenschaften.

0,1489 g gaben 0,3880 g CO_2 und 0,1087 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	71,05	71,05 %
H	7,89	8,10 „ .

Über normales und basisches Kupfersulfat.

Von

A. Krüger.

(Eingegangen am 12. August 1924.)

Im Jahre 1865 fand Casselmann[1]), daß sich beim Vermischen siedend heißer Lösungen von schwefelsaurem Kupfer und essigsaurem Natron ein unlöslicher Niederschlag abscheidet, welcher, frei von Essigsäure, nur Kupfer und Schwefelsäure in Form eines basischen Salzes enthält. Die gleiche Fällung wurde durch die Alkalisalze der Ameisensäure, Propionsäure und der höheren Homologen erzeugt.[2]) Damit schien eine neue Methode zum Nachweis dieser Säuren gefunden zu sein, bis durch eine Mitteilung von Hampe[3]) bekannt wurde, daß sich Kupfersulfatlösungen allein schon beim Kochen trüben. Seitdem ist die Reaktion als Nachweismethode in Vergessenheit geraten. Es besteht aber die Möglichkeit, bei Berücksichtigung beider Tatsachen das Verfahren so zu gestalten, daß es zur Erkennung der flüchtigen Säuren dienen kann.

Diese analytische Aufgabe war der Anlaß zur Wiederholung der beiden Reaktionen und zur Untersuchung der Salze, welche durch sie entstehen. Da aber aus den Ergebnissen mit Hilfe der sehr lückenhaften Literatur über das Wesen dieser Verbindungen keine volle Klarheit zu erlangen war, so viel aber festzustehen schien, daß chemische Individuen nicht erhalten worden seien, wurde weiterhin versucht, an der Hand der dargestellten Verbindungen die zugrunde liegenden Stammkörper zu ermitteln. Endlich sind in einem dritten Abschnitt noch diejenigen Beobachtungen mitgeteilt worden, welche im Laufe der Arbeit über das Verhalten des Ausgangskörpers für

---

[1]) Z. f. anal. Chem. 4, 24 (1865).

[2]) Ebenso verhalten sich die Salze der Benzoesäure.

[3]) Z. für Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 21, 268 (1873).

diese Verbindungen: des normalen Kupfersulfats, gemacht worden sind, mit Rücksicht auf seine Darstellung als reines, weder Säure noch Base im Überschuß enthaltendes Salz.

I. Hydrolyse des Kupfersulfats.

A. Bei Gegenwart von essigsaurem Natron.

Casselmann fand in der nach dem angegebenen Verfahren dargestellten und später als „Casselmanns Grün" bezeichneten Verbindung 67,39 % Kupferoxyd und 18,02 % Schwefelsäure; er schloß hiernach auf ein Salz von der Formel $8CuO.2SO_3.7H_2O$.

Berechnet für $8CuO.2SO_3.7H_2O$:		Gefunden:
CuO	68,95	67,39 %
SO_3	17,36	18,02 „
H_2O	13,69	14,59 „ (Diff.).

Die für Kupferoxyd und Schwefelsäure gefundenen Zahlen weichen also erheblich und in entgegengesetztem Sinne von der Theorie ab, wodurch das geforderte Molekularverhältnis von 4 : 1 sehr ungünstig beeinflußt wird. Es ist Casselmann nicht gelungen, durch Änderung seiner Versuchsbedingungen eine bessere Übereinstimmung mit der Formel herzustellen. Dies konnte daran liegen, daß er immer mit ziemlich konzentrierten Lösungen arbeitete. Deswegen wurde nach seiner Methode ein Versuch bei größerer Verdünnung und mit einem Überschuß von essigsaurem Natron ausgeführt.

Die Lösungen von 5 g Kupfervitriol und 5 g kryst. essigsaurem Natron wurden auf 1 Liter gebracht und ½ Stunde unter Dampfeinleiten gekocht. Der Niederschlag wurde heiß ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

Als Zusammensetzung ergab sich: CuO = 68,36 %; SO_3 = 18,10 %; H_2O (Diff.) = 13,54 %. — Trotz der höheren Zahl für Kupferoxyd kann auch dies Ergebnis wegen der gleichgebliebenen Abweichung im Schwefelsäuregehalt nicht als Beweis für die Richtigkeit der aufgestellten Formel gelten.

B. Hydrolyse des Kupfersulfats für sich.

Es ist bekannt, daß die Hydrolyse der Metallsalze bei gleichbleibender Temperatur mit steigender Verdünnung fort-

schreitet; für das schwefelsaure Kupfer läßt sich dies dadurch erweisen, daß eine gekochte und von dem entstandenen Niederschlage befreite Lösung, stärker verdünnt und nochmals gekocht, eine neue Fällung ergibt. Für den vorliegenden Zweck erschien es nötig, die hierbei obwaltenden Verhältnisse quantitativ zu ermitteln und einerseits die Menge des jeweils ausfallenden Niederschlages, andererseits auch seine Zusammensetzung festzustellen. Die Ergebnisse, auf 100 g angewandtes krystallisiertes Salz berechnet, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Für diese Versuche mußte ein wirklich normales, also der Formel $CuSO_4$ entsprechendes Präparat zur Verfügung stehen. Über seine Darstellung und Prüfung finden sich ausführliche Angaben im dritten Teil dieser Arbeit.

Ausgeführt sind die Versuche so, daß die Lösung des Kupfersalzes unter Aufrechterhalten des Volums eine Stunde gekocht und heiß filtriert wurde; der auf gewogenem Filter gesammelte Niederschlag wurde mit heißem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen, darauf seine Zusammensetzung ermittelt.

Versuch Nr.	Verdünnung Gramm $CuSO_4+5H_2O$ in 100 ccm	Fällung aus 100 g $CuSO_4+5H_2O$ Gramme	Zusammensetzung		
			% CuO	% SO_3	% H_2O
1	40	0,263	65,91	23,10	10,99
2	20	1,38	65,56	23,20	11,24
3	10	1,30	65,82	23,93	10,25
4	5	1,96	64,76	23,33	11,91
5	2	2,51	66,18	23,18	10,64
6	1,25	1,89	67,76	21,13	11,11
7	0,70	1,94	68,24	19,67	12,09
8	0,125	1,90	—	—	—
9	0,08	1,38	—	—	—
10	0,06	Spur	—	—	—

Aus der zweiten Spalte der Tabelle, welche über die Gewichtsmengen der gefällten Salze Auskunft gibt, geht hervor, daß die Ausbeute zuerst mit der Verdünnung wächst, bei den Gehalten von 1,25 bis 0,125 % aber konstant bleibt. Hiernach könnte das Reagenz auf flüchtige Säuren so dargestellt werden, daß etwa eine einprozentige Kupfervitriollösung eine Stunde gekocht und heiß filtriert würde. Eine geringe Menge Natrium-

acetat müßte in dieser Lösung beim Aufkochen eine Trübung erzeugen. Der Versuch ergab, daß hierzu bei Anwendung von 5 ccm Kupferlösung mindestens 1,5 mg Natriumacetat nötig sind. Zu einem weit schärferen Nachweisverfahren führt die aus der Fortsetzung der Zahlenreihe hervorgehende Tatsache, daß die Niederschlagsmenge sich bei noch höherer Verdünnung wieder vermindert, indem ein Teil des entstehenden basischen Salzes entsprechend seiner Eigenlöslichkeit zur Sättigung der Flüssigkeit in Anspruch genommen wird. Bei den Versuchen gibt sich dies dadurch zu erkennen, daß die Trübung erst nach längerem Kochen, bei sehr starker Verdünnung gar nicht mehr erscheint. Man kann also derart verdünnte Lösungen (0,2 % Kupfervitriol und darunter) ohne weiteres zu dieser Prüfung verwenden. Sie ist am besten so auszuführen, daß zu einer kleinen Menge der aufgekochten Kupferlösung einige Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit gefügt werden; hierauf kann nochmals erhitzt werden, nur längeres Kochen ist zu vermeiden. In 5 ccm einer zum Sieden erhitzten 0,2 prozent. Kupfervitriollösung wurde durch $^1/_{10}$ mg kryst. essigsaures Natron noch eine deutliche Trübung hervorgebracht. Im Gegenversuch blieb die Flüssigkeit bei nochmaligem Aufkochen klar.

Ein zweites Erfordernis zur Durchführung dieser Methode ist, daß die flüchtige Säure in die Form eines neutralen Salzes gebracht werden muß. Da Versuche hierüber von dem eigentlichen Gegenstande dieser Arbeit abführen würden, müssen sie einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben.

Zusammensetzung. Durch die gute Übereinstimmung der drei ersten Glieder der Tabelle wird die Vermutung nahe gelegt, daß ihnen ein gemeinsamer Stammkörper zugrunde liegt. Dafür scheinen auch ihre äußeren Eigenschaften zu sprechen. Sie sind von leuchtend gelbgrüner Farbe und gleicher Krystallform. Unter dem Mikroskop sieht man kleine, aber gut ausgebildete, oft gekreuzt liegende Prismen. Pickering[1]), der schon im Jahre 1883 nach einem ähnlichen Verfahren solche Fällungen ausgeführt hat und auch zu ähnlichen Resultaten gekommen ist, leitete aus dem Durchschnitt seiner Analysen die Formel $6CuO.2SO_3.5H_2O$ ab.

---

[1]) Chem. News 47, 181 (1883).

	Berechnet für $6CuO.2SO_3.5H_2O$:		Gefunden i. M. Pickering[1]):	Krüger[2]):
CuO	65,61		65,37	65,76 %
SO_3	22,01		22,91	23,41 „
H_2O	12,38	Diff.:	11,72	10,83 „ .

In der neueren Literatur findet sich kein Salz angegeben, welches dieser hypothetischen Verbindung entspräche, auch sind eigene Versuche zu seiner Darstellung nicht gemacht worden.

Da Pickering über die Verdünnung von 2% nicht hinausgegangen ist, kam er zu der Meinung, daß alle auf diese Weise entstehenden Kupfersalze seiner Formel entsprächen. Nun zeigt sich aber in der Fortsetzung der Tabelle (Versuche 5 bis 7) eine gleichmäßige Zunahme des Kupferoxyd- und Abnahme des Schwefelsäuregehaltes, desgleichen auch eine Steigerung der Zahlen für Wasser. Vergleicht man mit diesen Verbindungen die Zusammensetzung des Casselmannschen Salzes, so drängt sich die Vermutung auf, daß dieses, bzw. sein Stammkörper das Ziel ist, dem die Zahlenreihen zustreben. Diese in gleichem Sinne fortschreitende Veränderung der Fällungen ist aber lediglich durch die steigenden Verdünnungen und damit durch die Verminderung der Wasserstoffionen in der Volumeinheit bewirkt worden, die gesuchte Verbindung müßte sich demnach bei noch höherer, „unendlicher" Verdünnung bilden. Da die Darstellung eines Präparats auf diese Weise nicht auszuführen ist, wurde versucht, das Salz durch teilweise Sättigung der Schwefelsäure des Kupfersulfats darzustellen, wobei der Alkalizusatz so zu bemessen war, daß zu Ende der Fällung die geforderte neutrale Reaktion eintreten mußte. Durch die nachfolgende Gleichung wird dies erläutert:

$$4CuSO_4 + 3Na_2O + n\text{-}H_2O = 3CuO.CuSO_4.n\text{-}H_2O + 3Na_2SO_4.$$

Im allgemeinen können zwar basische Niederschläge, die aus Metallsalzen in solcher Weise zwangsläufig ausgefällt sind, die Existenz einer chemischen Verbindung nicht beweisen; da aber das Fällungsprodukt im vorliegenden Falle einen bestimmten Wassergehalt aufweisen soll, muß sich nach den

[1]) Niederschläge aus Konzentrationen von 15,66; 3,91 und 2,00% $CuSO_4.5H_2O$. Kochdauer 10 Minuten.

[2]) Mittel aus den Versuchen 1—3.

Analysenzahlen beurteilen lassen, ob eine einheitliche Verbindung oder ein Gemisch entstanden ist. Noch aus einem anderen Grunde war die genaue Ermittlung des Wassergehaltes von Wichtigkeit. Es ist nämlich nie bezweifelt worden, daß in dem Farbstoff von Casselmann das Verhältnis $4CuO : 1SO_3$ besteht, weil eine Verbindung der Formel $4CuO.SO_3.4H_2O$ unter dem Namen „Langit" als Mineral vorkommt; dagegen hat man an der ungeraden Zahl der Wassermoleküle, die eine Verdopplung der Formel notwendig macht, Anstoß genommen und die von Casselmann aufgestellte Formel nicht als begründet angesehen. In den Lehrbüchern findet sich das Salz meistens mit 4 Mol. Wasser aufgeführt.

Versuchsanordnung: Die Lösungen von 10,0 g Kupfervitriol und 6,0 g Kaliumbicarbonat wurden vermischt, zu 3 Liter aufgefüllt und $^1/_2$ Stunde durch Dampfeinleiten erhitzt. Das heiß ausgewaschene Salz wurde bei 100° getrocknet. — Die Mutterlauge reagierte neutral und enthielt kein Kupfer mehr.

Als Zusammensetzung ergab sich:

		Berechnet für $8CuO.2SO_3.7H_2O$:	Gefunden:
Vers. Nr. 11	CuO	68,98	69,03 %
	SO_3	17,35	17,33 „
	H_2O	13,67	13,64 „ (Diff.).

Da das Salz in der Folge noch auf anderem Wege erhalten worden ist, kann nicht bezweifelt werden, daß ihm die von Casselmann vermutete Formel auch zukommt. Es erklärt sich nun, warum es dem Darsteller nicht gelungen ist, der richtigen Zusammensetzung näher zu kommen. Die bei der Reaktion frei werdende Essigsäure ist zwar wenig ionisiert, aber durch ihre Menge immer noch wirksam genug, um eine merkliche Abweichung von der Formel zugunsten des Säuregehaltes hervorzurufen.

II. Reine basische Kupfersulfate. — Hydroxyde.

Außer der soeben behandelten Verbindung gibt es noch zwei schon länger bekannte, die sich von ihr nur im Wassergehalt unterscheiden:

$$4CuO.SO_3.4H_2O \quad \text{und} \quad 4CuO.SO_3.5H_2O.$$

Bei der Darstellung des Salzes 11 war die Beobachtung gemacht worden, daß, bevor der mattgrüne pulvrige Niederschlag

erschien, eine lichtblaue Färbung auftrat. Da die oben formulierten Salze als hellblau beschrieben werden, war damit auf eine genetische Beziehung zu dem neuen Salze hingewiesen. Diesen Zusammenhang aufzuklären, war das Ziel der weiteren Untersuchung.

Für die Darstellung der blauen Salze sind sehr viele Vorschriften gegeben worden, die meistens darauf hinauslaufen, daß Kupfersulfatlösungen mit Alkalilaugen oder Ammoniak in berechneter Menge gefällt werden. Statt dessen wurde versucht, die Salze sich zwanglos durch einfache Hydrolyse bilden zu lassen nach Art der Fällungen unter I B, indem durch Zusatz von Natriumacetat die Wasserstoffionen bei der Reaktion möglichst vermindert wurden. So bildete sich bei etwa 67° C ein hellblaues Salz (I. Methode).

Da hierbei immer mit hohen Verdünnungen gearbeitet werden mußte, waren die Ausbeuten sehr klein; zur Gewinnung von Präparaten wurde bei sonst gleichem Verfahren noch kohlensaures Alkali in berechneter Menge zu der etwas stärkeren Kupferlösung hinzugefügt (II. Verfahren).

Eine dritte Methode, welche sich anscheinend von der zweiten wenig unterscheidet, ist die, daß in eine Kupfersulfatlösung gefälltes, ausgewaschenes Kupferoxydhydrat eingetragen wird; doch wurden gerade hierbei einige neue Beobachtungen gemacht.

Nach allen drei Verfahren kann auch die grüne, um $^1/_2$ Mol. Wasser ärmere Verbindung erhalten werden, wenn die Temperatur gesteigert wird; dann geht das blaue Salz in das grüne über — am leichtesten, wenn kein essigsaures Salz zugegen ist.

Im einzelnen ist über die Darstellung, Zusammensetzung und die Eigenschaften der Verbindungen folgendes anzugeben:

$4CuO.SO_3.4H_2O$. Langit.

Darstellung. I: 1 g Kupfervitriol und 10 g kryst. essigsaures Natron wurden zu 3 Liter gelöst und auf dem Wasserbade unter Umschwenken erwärmt. Bei 67° C verdichtete sich die flockige Ausscheidung zu einem lichtblauen, krystallinischen Niederschlage. II: Die Lösung enthielt in 2,5 Liter: 10,5 g Kupfervitriol, 6,0 g Kaliumbicarbonat und 10 g Natriumacetat. Behandlung wie bei I; doppelte Ausführung. IIa: In eine einprozentige Kupfervitriollösung wurde angeschlämmtes Magnesiumoxyd eingetragen und in heißem Wasser auf 40° C erwärmt. Die letzten

Reste der Magnesia, welche am Boden des Kolbens zu bemerken waren, lösten sich beim Zugeben von wenig Kupferlösung. Das mit lauwarmem Wasser ausgewaschene Salz war frei von Magnesia. III: Aus 3 g Kupfervitriol wurde mit überschüssiger Natronlauge bei Gegenwart von Glycerin Kupferhydroxyd gefällt und durch Auswaschen mit Glycerinwasser in der blauen Form erhalten. 1 g Kupfervitriol und 1,5 g essigsaures Natron wurden in Lösung hinzugefügt, das Volum auf 1500 ccm ergänzt und vorsichtig erwärmt. Bei 36° C bildete sich das Salz. Den zuvor erhaltenen äußerlich gleich, war es nicht nach der Formel zusammengesetzt; gefunden: CuO 69,23%; SO_3 16,79%; Diff.: 13,98%. Da die Methode nur theoretischen Wert hat, wurden keine weiteren Versuche gemacht, die richtige Zusammensetzung zu erzielen.

Zusammensetzung.

	Berechnet für $4CuO.SO_3.4H_2O$:	Gefunden: nach I	nach II		nach IIa
CuO	67,66	67,13	67,47	67,68	68,03 %
SO_3	17,02	17,07	16,94	16,52	16,54 „
H_2O	15,32	15,80	15,59	15,80	15,43 „ .

Eigenschaften. Das lichtblaue Salz ist in Wasser fast unlöslich, durch Säuren wird es zersetzt, von Ätzalkalien in der Kälte in blaues Kupferoxydhydrat übergeführt. Beim Kochen mit verdünnten freien und kohlensauren Alkalien gehen krystallinische Salze in schwarzes Hydroxyd, amorphe in das gewöhnliche braune über. In Berührung mit Wasser, welches geringe Mengen Mineralsäure, Essigsäure oder Kupfersulfat enthält, verwandelt es sich in der Kälte langsam, beim Erhitzen schneller unter Verlust von $^1/_2$ Mol. Wasser in das grüne Salz. Dagegen übt reines Wasser beim Kochen diese Wirkung nicht, ebensowenig das Erhitzen der trockenen Verbindung auf 100° C. Bei gesteigerter Temperatur erfolgen geringe stetige Gewichtsabnahmen. In einem Versuch betrug der Verlust bei 180° 1,5%, während dem Übergang in die grüne Verbindung 1,9% entsprechen würden; bei höherem Erhitzen trat teilweise Zersetzung ein. Unter dem Mikroskop erscheinen die krystallinischen Fällungen in der Form kleiner, meistens zu Rosetten oder Haufwerken vereinigter Blättchen.

$4CuO.SO_3.5H_2O$. Darstellung.

Nach der ersten und zweiten Methode ist ohne absichtliche Änderung des Verfahrens bald diese, bald die Verbindung

mit 4 Mol. Wasser erhalten worden; die Bildungsbedingungen müssen also für beide Salze sehr nahe beieinander liegen. Nach Denham Smith[1]) soll es bei kalter Fällung stark verdünnter Kupfersulfatlösungen durch Ätzlauge entstehen. Die so erhaltenen Niederschläge sind aber nicht krystallinisch. In Eigenschaften und Form sind Unterschiede gegen die Schwesterverbindung nicht bemerkt worden, namentlich findet die Umwandlung in grünes Salz in gleicher Weise statt. Bei trockener Erhitzung gibt es ohne Zersetzung nur wenig Wasser ab; in zwei Fällen wurden bei 180° C Abnahmen von 1,7 und 2,2% festgestellt, während dem Übergange in das Salz 11 ein Verlust von 5,5% entsprechen würde.

Zusammensetzung.

	Berechnet für $4CuO.SO_3.5H_2O$:	Gefunden: nach I	nach II
CuO	65,17	65,65	64,74 %
SO_3	16,39	16,73	17,08 „
H_2O	18,44	17,62	18,18 „ .

$8CuO.2SO_3.7H_2O$. Darstellung.

I. 1 g Kupfervitriol und 10 g essigsaures Natron wurden zu 3 Liter gelöst und auf dem Wasserbade, zuletzt unter Dampfeinleiten, erhitzt, bis der Niederschlag hellgrün war. Die Darstellung nach II ist oben am Schlusse des ersten Abschnittes angegeben. III. Aus 3 g Kupfervitriol heiß gefälltes, ausgewaschenes Hydroxyd wurde mit der Lösung von nahezu 1 g Kupfervitriol auf etwa 300 ccm gebracht und auf dem Wasserbade stundenlang erwärmt. Die letzte graue Tönung wurde durch vorsichtiges Zugeben von Kupferlösung entfernt. Die Analysen stammen aus zwei Darstellungen.

Zusammensetzung.

	Berechnet für $8CuO.2SO_3.7H_2O$:	Gefunden: nach I	nach II	nach III	
CuO	68,98	69,34	69,03	69,44	69,31 %
SO_3	17,35	17,60	17,33	17,70	17,76 „
H_2O	13,67	13,06	13,64	12,86	12,93 „ .

Eigenschaften. Das blaßgrüne Salz ist in Wasser fast unlöslich, von Säuren wird es zersetzt; in kalter einprozent. Natronlauge schwillt es auf und geht in ein Gemisch von

[1]) Berzel. Jahresber. 25, 280.

blauem basischen Salz mit blauem Kupferhydroxyd über. Heiße verdünnte freie oder kohlensaure Alkalien wandeln krystallinische Salze in schwarzes, amorphe in braunes Kupferhydroxyd um. Bei trockenem Erhitzen auf 180° C verlor es kein Wasser und blieb unzersetzt. Durch heiße Fällung erhalten, ist es krystallinisch, zeigt aber keine deutliche Krystallform.

In einer besonderen Form hat Sabatier[1]) es dadurch erhalten, daß er in der Kälte überschüssige Kupfersulfatlösung auf braunes Kupferhydroxyd einwirken ließ. Er erhielt ein grünes, krystallinisches Salz mit einem Kupferoxydgehalt von 67,6% und erklärt es für das basische Salz mit 4 Mol. Wasser. Danach müßte die oben beschriebene Verbindung noch in einer zweiten, grünen Form existieren. Zu dieser Frage wurde ihre Darstellung nach Sabatier wiederholt. Die mitgeteilten Analysen entstammen zwei verschiedenen Präparaten.

Braunes Kupferhydroxyd wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit einer 2,5prozent. Kupfervitriollösung so lange digeriert, bis der Bodenkörper rein grün geworden war. Die Lösung war dabei im Überschuß.

I. 0,7536 g gaben 0,5110 g CuO und 0,4050 g $BaSO_4$.
II. 0,5876 g „ 0,3976 g CuO „ 0,3190 g $BaSO_4$.

	Gefunden: I.	II.
CuO	67,81	67,67 %
SO_3	18,43	18,62 „
Diff. H_2O	13,76	13,71 „ .

Bei der genauen Übereinstimmung der Kupfergehalte seines Salzes und des Langits konnte Sabatier, da er eine Schwefelsäurebestimmung nicht ausgeführt hat, zu seiner Annahme kommen. Daß hier eine andere einheitliche Verbindung vorliege, ist deswegen nicht anzunehmen, weil Kupferoxyd und Schwefelsäure nicht in einfachem Molekularverhältnis stehen, dagegen kann das Salz eine Übergangsverbindung sein, wie die bei Kochhitze erhaltenen Fällungen Nr. 5—7 unter I B.

Bildungsvorgang. Der einfachste Fall für die Bildung dieser Salze ist ihre Ausfällung aus der Lösung des normalen Sulfats beim Erhitzen; seine Erklärung wird durch die Theorie

[1]) Compt. rend. 125, 104 (1897).

des chemischen Gleichgewichts in Lösungen gegeben; anders, wenn das gleichnamige Hydroxyd mit in Reaktion tritt. Man wird zwar geneigt sein, diesen Fall auf den vorigen zurückzuführen, indem man annimmt, daß das Hydroxyd nur als eine Vermehrung der in Lösung befindlichen Kupferbase wirke, indessen war, da hier alle Vorbedingungen zur Entstehung einer Adsorptionsverbindung vorhanden sind, auf eine solche Rücksicht zu nehmen. Es wurde bemerkt, daß unter bestimmten Bedingungen, wenn nämlich die Salzlösung ziemlich verdünnt und das Hydroxyd im Überschuß war, bei einer Temperatur von 30—40° eine ziemlich lange Zeit verging, bevor die Farbe des Bodenkörpers aus Dunkelbraun in Hellgrün überging, während die blaue Lösung sich merklich aufhellte. Wie aus dem hier mitgeteilten Versuche hervorgeht, konnte der Bodensatz ausgewaschen werden, ohne das aufgenommene Salz wieder zu verlieren.

Eine Aufschwemmung von braunem Kupferhydroxyd wurde mit einer Kupfersulfatlösung versetzt, die im Kupfergehalt einem Drittel des Hydrats gleichkam, und mit Wasser zum Gehalte von 0,3% krystallisiertem Salz aufgefüllt, das Gemisch bei 30—40° C digeriert, bis das Kupfer aus der Lösung nahezu verschwunden war, filtriert und mit Wasser von 30° ausgewaschen. Von dem Hydroxyd, welches 0,25 g Kupferoxyd entsprach, waren statt 0,0838 g — 0,0617 g SO_3 als Kupfersalz angelagert worden.

Wenn die braune Adsorptionsverbindung in ihrer Mutterlauge erhitzt wird, geht sie sehr schnell in die grüne chemische über. Auf den Verlauf der Reaktion ist die Form des Hydrats von Einfluß; er ist um so schneller, je weniger es gealtert ist. Am reaktionsfähigsten ist das unveränderte blaue Cuprihydrat, und zwar in dem Maße, daß beim Zusammentreffen mit dem Kupfersalz sich hier die chemische Verbindung unmittelbar zu bilden scheint; erst bei genauer Beobachtung des Endverlaufs der Reaktion ist zu bemerken, daß auch in diesem Falle eine Adsorptionsverbindung als Zwischenglied auftritt.

Zur Ausführung der hierauf gerichteten Versuche wurden $^1/_4$-normale Lösungen von Kupfersulfat und Natronlauge benutzt.

A. 3 Volum der Kupferlösung wurden mit der Natronlauge in geringem Überschuß gefällt und ein Volum Kupferlösung hinzugefügt. Beim Vermischen hellte sich die dunkle Farbe des Hydroxyds sofort auf; nach einer Minute war in einer filtrierten Probe der Mischung kein Kupfer mehr nachweisbar.

B. Nach zweistündigem Stehen von A wurde der Versuch wiederholt und die Farben verglichen. Nun war bei der zweiten Probe eine dunklere Färbung deutlich zu bemerken; nach etwa 20 Minuten hatte auch sie den Farbton des basischen Salzes angenommen.

Diese Versuche zeigen, daß nach völliger Adsorption des Kupfersalzes die chemische Reaktion noch nicht beendigt ist. Wenn man annimmt, daß auch diese Adsorptionsverbindung analog der braunen die Farbe ihres Hydrats besitzt, ist die anfänglich dunklere Färbung der Probe B den noch vorhandenen Resten der Adsorptionsverbindung zuzuschreiben, die durch den trägeren Endverlauf der Reaktion noch sichtbar werden.

Durch Einhaltung anderer Versuchsbedingungen läßt sich zeigen, daß neben der mechanischen von vornherein eine rein chemische Wechselwirkung zwischen den beiden Phasen verläuft. Dessen soll im Schlußteil Erwähnung getan werden.

Konstitution. A. Werner[1]) schreibt dem Langit die Formel

$$\left[\mathrm{Cu}\left(\begin{matrix}\mathrm{HO}\\ \mathrm{HO}\end{matrix}\mathrm{Cu}\right)_3\right]\mathrm{SO_4} + \mathrm{H_2O}$$

zu, eine Auffassung, die sich namentlich darauf stützt, daß Verbindungen dargestellt sind, in denen ein Kupferatom durch ein anderes zweiwertiges Metall vertreten ist, z. B.:

$$\left(\mathrm{Cu}\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right)_3 . \mathrm{ZnSO_4} + 2\,\mathrm{H_2O}. \text{ —}$$

Andererseits gewinnt das übrigbleibende Kupferhydroxyd dadurch, daß es noch in vielen anderen Verbindungen immer in der Dreizahl auftritt, die Bedeutung einer geschlossenen Gruppe, die sich in derselben Art wie einfache Metallhydroxyde am Aufbau komplexer Verbindungen beteiligen kann.

Die drei beschriebenen Salze haben gleiche Zusammensetzung bis auf den Wassergehalt; nach ihm geordnet bilden sie die Reihe:

$$\left(\mathrm{Cu}\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right)_3 . \mathrm{CuSO_4} . 2\,\mathrm{H_2O},$$

$$\left(\mathrm{Cu}\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right)_3 . \mathrm{CuSO_4} . \mathrm{H_2O},$$

$$2\left(\left(\mathrm{Cu}\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right)_3 . \mathrm{CuSO_4}\right) . \mathrm{H_2O}.$$

[1]) Ber. 40, 4, 4444 (1907).

In der obersten Verbindung muß eins der Wassermoleküle sehr labil gebunden sein, da es schon bei der Darstellung sich zuweilen abtrennt; ihre Eigenschaften bleiben dabei erhalten. Um einen weiteren Wasserverlust zu veranlassen, ist schon eine stärkere Einwirkung nötig, und hiermit tritt auch eine wesentliche Änderung der Eigenschaften ein. Die Reaktion ähnelt in hohem Maße der Esterbildung: sie kommt durch die katalytische Wirkung freier Wasserstoffionen zustande[1]) und kann durch trockene Erhitzung nicht glatt ausgeführt werden. Oben (unter I B) ist eine Reihe solcher grüner Salze erhalten und dazu die Ansicht ausgesprochen worden, daß ihnen außer der dargestellten mindestens noch eine zweite einheitliche Verbindung zugrunde liege und daß alle nur Übergangs- oder leicht veränderte Formen dieser Stammverbindungen seien. Diese Salze stehen dem näher untersuchten in Entstehungsweise und Eigenschaften so nahe, daß der Schluß nicht von der Hand zu weisen ist, sie seien auch von analoger Struktur, namentlich also Doppelverbindungen der beschriebenen Art. Zwischen diesen und dem nach dem Typus des Langits gebauten besteht nun noch ein durchgehender Unterschied; es ist nämlich nicht gelungen, aus dem braunen Hydroxyd mit Kupfersulfatlösung Salze der blauen Form zu erhalten, und da aus dem frisch gefällten blauen Hydroxyd primär immer die hellblauen Verbindungen entstehen, so ist damit eine Beziehung zwischen je zweien dieser Körper festgestellt. Das blaue Cuprihydrat zeigt auch in seinen Eigenschaften eine gewisse Ähnlichkeit mit den blauen basischen Salzen. In reinem Zustande entspricht es der Formel: $CuO.H_2O$, ist krystallinisch und so beständig, daß es trocken oder im Wasser auf 100° erhitzt werden kann, ohne seine Zusammensetzung zu ändern; dagegen verliert es, frisch gefällt, schon in der Flüssigkeit einen Teil seines Hydroxylwassers und geht in eine Verbindung mit wesentlich anderen Eigenschaften: das braune Hydroxyd über.[2]) Mag diese Reaktion nun durch die freien Hydroxylionen der Lauge oder durch die Gegenwart von

[1]) Auch Hydroxylionen wirken so; beim langsamen Verdunsten einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung wurde neben blauem auch grünes Salz erhalten.

[2]) Verschieden im Verhalten gegen Ammoniak.

Salzen[1]) veranlaßt werden, jedenfalls trägt sie die Kennzeichen eines katalytischen Vorganges. Die Beziehungen zwischen den Hydroxyden und basischen Salzen ergeben sich aus der folgenden Übersicht.

Bei Vermeidung der Katalyse.

Blaues krystallinisches Hydroxyd	bleibt beim Kochen unverändert.
Blaues basisches Salz	Desgl.
Blaues Hydroxyd mit Kupfersulfatlösung	bildet eine blaue Adsorptionsverbindung; darauf blaues Salz.
Braunes Hydroxyd mit Kupfersulfatlösung	bildet eine braune Adsorptionsverbindung.

Bei Einwirkung von Katalysatoren.

Blaues Hydroxyd	bildet unter Wasserverlust braunes Hydroxyd.
Blaues basisches Salz	geht unter Wasserverlust in grünes über.
Blaues Hydroxyd mit Kupfersulfatlösung	gibt grünes basisches Salz.
Braunes Hydroxyd mit Kupfersulfatlösung	gibt grünes basisches Salz.

Die in Vergleich gestellten Körper: blaues Hydroxyd und blaues basisches Salz haben also beide das Bestreben, in wasserärmere, beständigere Verbindungen überzugehen. Um aus der braunen Adsorptionsverbindung blaues Salz zu erhalten, wäre die Wiederaufnahme von Wasser nötig; diese ist aber mit der Überführung der Adsorptions- in die chemische Verbindung nicht vereinbar, welche nur bei andauernder Behandlung mit Kupfersulfatlösung stattfindet, also unter derselben Einwirkung, die zu dem Wasserverluste des blauen Salzes führt. Erreicht wird die Wasseraufnahme durch Anwendung entgegengesetzt wirkender Mittel; wenn man das grüne basische Salz mit einprozentiger kalter Natronlauge behandelt, geht es unter Verlust eines Teils seiner Schwefelsäure in ein Gemisch von blauem Hydroxyd und blauem basischen Salz über.

Es fragt sich nun, in welcher Weise die Struktur des Langits beim Übergang in die Doppelverbindung sich verändert

[1]) Vgl. hierzu die Ausführungen van Bemmelens, Z. f. anorg. Chem. 5, 477 (1894).

hat. Die einfachste Annahme, daß nach Abtrennung des einen der äußeren Wassermoleküle das andere als Bindeglied der unveränderten Salzkörper dient, hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich, weil erfahrungsgemäß der Verlust von solchem Wasser keine Veränderung in den Eigenschaften einer Verbindung nach sich zieht. Wenn man aber die starke Neigung der blauen Kupferbase, Wasser abzugeben, berücksichtigt und sich erinnert, daß das grüne Salz durch Katalyse entsteht, wird es wahrscheinlich, daß der Wasserverlust im Kation an den Metallhydroxyden stattgefunden hat, und dadurch eine ätherartige Verbindung mit zwei Kernen zustande gekommen ist nach der Gleichung:

$$2\left(Cu\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\cdot\left(Cu\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right)_2\cdot CuSO_4\cdot H_2O\right) - H_2O$$

$$= \begin{matrix}Cu\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\cdot\left(Cu\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right)_2\cdot CuSO_4\cdot H_2O\\ Cu\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\cdot\left(Cu\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right)_2\cdot CuSO_4\cdot H_2O.\end{matrix}$$

Die Annahme, daß das eine Molekül Hydratwasser des Langits besonders fest gebunden sei und bei seinem Übergange in die Doppelverbindung bestehen bleibe, wird gestützt durch die Tatsache, daß auch sein Stammkörper, der Kupfervitriol, das letzte Molekül Wasser weit schwerer abgibt, als die ersten vier. Es ist auch bemerkenswert, daß sich der Langit vor den analogen Verbindungen anderer Säuren durch diesen Wassergehalt auszeichnet. Beispielsweise sind in diesem Sinne wasserfrei:

$$\left(Cu\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right)_3\cdot Cu(NO_3)_2;\quad \left(Cu\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right)_3\cdot CuCl_2;$$

$$\left(Cu\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right)_3\cdot Cu(ClO_3)_2;\quad \left(Cu\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right)_3\cdot CuS_2O_6.$$ [1])

Demnach scheint das Hydratwasser zu dem Säurerest in Beziehung zu stehen und man wird weiter schließen, daß es auch an das Anion gebunden ist.

Das schwarze Kupferhydroxyd.

Zu den beiden erwähnten Formen des Cuprihydrats kommt noch eine dritte hinzu, die in besonderen Fällen als tief-

[1]) Sabatier, a. a. O.

schwarze, amorphe Verbindung erhalten worden ist. Sie ist von E. Müller und Spitzer[1]) bei der Elektrolyse ammoniakalischer, Ätzalkali enthaltender Kupfersalzlösungen als Überzug der Anode beobachtet worden. Sie fanden darin einen Wassergehalt von 4,24%. Cross[2]) ließ feinverteiltes Kupferoxyd in feuchter Atmosphäre stehen und fand, daß die Grenze der Wasseraufnahme im Mittel der Formel $8CuO.H_2O$ entsprach. Für die Existenz einer solchen Verbindung würde ihre Entstehung aus diesen Salzen, Verbindungen mit vier und acht Kupferatomen im Molekül sprechen, wenn nicht bei ihrer oben beschriebenen Darstellung eine entgegenstehende Beobachtung gemacht worden wäre. Sie wurde nämlich in dieser besonders dichten und rein schwarzen Form nur aus krystallinischen Salzen erhalten, aus amorphen entstand die braune, so daß also bei dieser Reaktion die Form des Ausgangssalzes bis zu einem gewissen Grade erhalten bleibt und auch die Farbe beeinflußt. Dies ließ sich auch durch einen Versuch mit einem anderen schwer löslichen krystallinischen Kupfersalz, dem oxalsauren, bestätigen, aus welchem schwarzes Hydroxyd erhalten wurde.

Durch seine körnige Beschaffenheit bietet dieser Niederschlag für die analytische Bestimmung des Kupfers besondere Vorteile; er ist leicht auswaschbar und kann im Goochschen Tiegel filtriert werden. Durch sehr langsames Eingießen von verdünntem kohlensauren Natron in die kochende Kupfersulfatlösung wird zunächst das basische Salz ausgefällt und dann durch einen Überschuß des Reagenses in das Hydroxyd übergeführt. Ist das Kupfer an eine andere Säure gebunden, so muß schwefelsaures Natron vor der Fällung hinzugefügt werden.

0,3571 g geglühtes Kupferoxyd wurden in einer tiefen Porzellanschale in 7 ccm starker Salzsäure gelöst, mit 100 ccm Wasser und 1 g schwefelsaurem Natron versetzt, die Säure mit Natronlauge annähernd abgestumpft und zum Kochen erhitzt. Zu der mit einem Uhrglase bedeckten Lösung wurde dann 5 prozent. Natriumcarbonatlösung in kleinen Anteilen bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzugefügt, und endlich durch Kochen mit einem Überschuß (20 ccm) der Sodalösung das Hydrat erzeugt und in einem Goochtiegel ausgewaschen. Die an der Schale

[1]) Z. f. anorg. Chem. **50**, 322 (1906).
[2]) Journ. Chem. Soc. **35**, 798 (1879).

haftenden Reste von Kupferoxyd werden nun nicht wieder gelöst; man gewinnt sie quantitativ durch Reiben mit feuchtem Filtrierpapier und verascht sie für sich. Wieder erhalten: 0,3585 g. — Das Oxyd enthielt Schwefelsäure nur in Spuren.

III. Normales Kupfersulfat.

Zur Darstellung von reinem Kupfersulfat kann die Krystallisation des Salzes nicht beliebig lange fortgesetzt werden, weil sich schließlich beim Eindampfen auf dem Wasserbade basisches Salz abscheidet. Hampe[1]) hat eine Vorschrift gegeben, welche diesen Übelstand dadurch vermeidet, daß die Lösungen zuletzt bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunstet werden. Ein so dargestelltes Präparat hätte zur Ausführung der hydrolytischen Versuche dienen können; indessen ist die Frage, ob nicht auch ohne Krystallisation eine genaue Neutralisation der Lösung zu erreichen sei, nicht umgangen worden, weil sie aufs engste mit den übrigen Aufgaben der Untersuchung zusammenhängt. Es handelte sich also darum, einen Überschuß von Base und von Säure in Kupfersulfatlösungen zu erkennen und zu vermeiden.

A. Basenüberschuß. Man kann zwar in Kupfersulfatlösungen freie Säure durch Eintragen von Cuprihydrat abstumpfen, es fragt sich aber, ob hierbei nicht der Neutralpunkt überschritten wird, d. h. ob Kupfersulfat dauernd basisches Salz in Lösung halten kann, wie z. B. Eisenchlorid es tut.

Zu einem ersten Versuche wurde eine von fremden Metallen freie, mit Schwefelsäure schwach angesäuerte 10 prozent. Kupfervitriollösung mit einem Überschuß von Hydroxyd mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur digeriert und vom Rückstand filtriert. Ein Teil davon wurde in geschlossener Flasche zur Beobachtung hingestellt, und daneben eine gleich starke Lösung des durch wiederholte Krystallisation neutral erhaltenen Salzes. Am Boden des ersten Gefäßes setzte sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der noch wochenlang zunahm. Die andere Lösung blieb klar.

Gleichzeitig wurde ein Teil der ersten Lösung bei 50° C gehalten; hier trat schon nach 2 Stunden deutliche Trübung

[1]) A. a. O.

auf. Bei gewöhnlicher Temperatur übersättigen sich also Kupfersulfatlösungen mit basischem Salz. Da nun andererseits eine Lösung des krystallisierten normalen Salzes sich schon bei 90° C trübte, mußte sich bei einer dazwischen liegenden Temperatur in der Flüssigkeit derjenige Gleichgewichtszustand einstellen, bei dem das normale Kupfersulfat gerade beständig ist. Durch Digerieren der 10 prozent. Kupfersulfatlösung mit dem Hydroxyd bei bestimmten Temperaturen, Filtrieren und höheres Erhitzen des Filtrats wurde gefunden, daß diese Temperatur nahe unter der kritischen von 90° C liegen muß. Deswegen wurden die Lösungen zur Darstellung von Präparaten immer bei 75° C gesättigt und die Filtrate auf schwach siedendem Wasserbade eingedampft, wobei sich ungefähr die gleiche Temperatur herstellt. Bei einer Konzentration von etwa 25 g krystallinischem Sulfat zu 100 ccm wurde unterbrochen und nun bei 40—50° C beliebig eingeengt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle lösten sich dann immer klar und in der Mutterlauge zeigte sich kein Niederschlag. Der Betrag, in welchem das basische Salz von dem normalen in 10 prozent. Lösung aufgenommen wird, verhält sich, auf Kupfergehalte berechnet, wie 0,13 : 100.

250 ccm einer 10 prozent. Kupfervitriollösung wurden 2 Stunden mit braunem Kupferhydroxyd in kleinem Überschuß digeriert. Das Filtrat wurde 6 Stunden bei 70°, und darauf 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Der entstandene Niederschlag, auf gewogenem Filter gesammelt und bei 100° getrocknet, wog 0,0150 g.

Hieraus ergibt sich, daß die chemische Reaktion, die zwischen den beiden Phasen: Salzlösung und Hydroxyd vorgeht, hinter der mechanischen Zusammenlagerung zurücktritt. — Da hier ein wasserunlösliches Salz unter der Wirkung des Kupfersulfats in Lösung bleibt, wird es wahrscheinlich, daß dies auch durch eine Verbindung beider, d. h. durch die Bildung eines an Kupfersulfat reicheren Salzes zustande kommt, welches aber, in Wasser nicht beständig, sich mit der Zeit wieder zerlegt. Sabatier[1]) beschreibt ein solches Salz, das er durch Einwirkung einer kalt gesättigten Lösung von Kupfersulfat auf die oben beschriebene Verbindung mit 67,6% CuO, die auf 3 Mol. CuO ein Mol. $CuSO_4$ enthält, darstellte. Seine Analyse ergab die

[1]) A. a. O.

Formel $3CuO.2CuSO_4.5H_2O$. — Das Salz zersetzte sich mit Wasser in die Ausgangsverbindung und Kupfersulfat.

B. Säureüberschuß. Daß in der dargestellten Kupferlauge nach der Behandlung mit dem Hydrat kein basisches Salz zurückgeblieben ist, erscheint schon durch das Eindampfen gesichert, doch kann bei der Sättigung der Neutralpunkt nach der anderen Seite überschritten und Säure frei geworden sein. Die Erkennung der letzteren stößt aber auf Schwierigkeiten. Indicatoren (Methylorange) sind wegen der Eigenfarbe der Lösung nur bei gröberen Gehalten verwendbar; vor allem bleibt die Frage offen, ob die hydrolytisch freigemachte Säuremenge nicht schon groß genug ist, um die Prüfung auf einen Säureüberschuß zu stören. Eine sehr empfindliche Methode zum Nachweis freier Säure läßt sich auf die Umkehrung der gewöhnlichen Prüfung auf schweflige Säure gründen, nur muß das schwefligsaure Natron in äußerst geringer Menge angewandt werden. Orientierende Versuche hatten bei konzentrierten Lösungen von ganz reinem Kupfersulfat keine deutliche Papierreaktion ergeben, aber schon bei geringen zugefügten Säuremengen wurden sie erhalten. Zweckmäßig erscheint es, zugleich mit der Probe einen Gegenversuch mit reinem Salz anzusetzen.

I. In einem Erlenmeyerkölbchen von 35 ccm Inhalt wurden 5 g reinster Kupfervitriol bei 60° C in 7 ccm Wasser gelöst, mit einem Tropfen $^1/_{10}$-n. Schwefelsäure versetzt, zur Krystallisation in Eis gestellt und in temperiertem Wasser auf 18° C gebracht. Nach dem Hinzufügen von 1 mg unverwittertem, krystallinischem schwefligsauren Natron wurde der Kork mit dem Papierstreifen aufgesetzt und dieser unter vorsichtigem Umschütteln 1 Stunde beobachtet.

II. Der gleiche Versuch ohne Säurezusatz.

Bei wiederholter Ausführung entstand immer in I ein deutlicher schwarzer Rand, in II erst viel später eine geringe Violettfärbung.

Hiernach sind auf 100 g gebundene noch 0,013 g freie Schwefelsäure sicher zu erkennen; die Hydrolyse des Kupfersulfats muß also bei den gewählten Bedingungen sehr unbedeutend sein. — Die nach dem vorgeschlagenen Verfahren hergestellten Laugen hielten dieser Prüfung meistens, die ersten Krystallisationen immer stand.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.

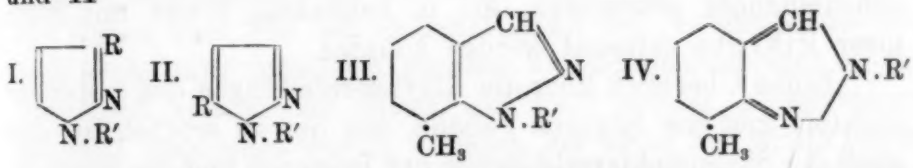
Über alkylierte und halogenierte Indazole.

Von

K. v. Auwers und **A. Lohr.**

(Eingegangen am 12. August 1924.)

Bei Untersuchungen in der Pyrazol-gruppe[1]) hatte sich ergeben, daß die Stellung von Alkylen im Pyrazol-ring von bestimmendem Einfluß auf die Isomerieverhältnisse der Pyrazolderivate sein kann, denn es wurde nachgewiesen, daß von den beiden theoretisch möglichen Reihen von Dialkyl-pyrazolen I und II



unter gewöhnlichen Bedingungen nach den bisherigen Versuchen nur die erste existenzfähig ist. Anzeichen ähnlicher Gesetzmäßigkeiten wurden auch bei den Tetrahydrobenzo-pyrazolen oder Tetrahydro-indazolen beobachtet, denn es gelang beispielsweise nicht, Körper vom Typus III zu gewinnen, während die Isomeren von der Form IV ohne jede Schwierigkeit darstellbar sind.[2])

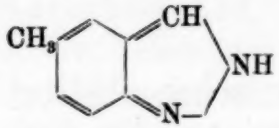
Es war nunmehr zu prüfen, ob sich auch bei den echten Indazolen oder Benzo-pyrazolen ein ähnlicher Einfluß von Substituenten geltend macht. Zu diesem Zweck haben wir uns zunächst mit zwei Methyl-indazolen beschäftigt. Als Vertreter der im Benzolkern methylierten Indazole wurde

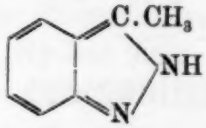
---

[1]) Auwers u. Broche, Ber. **55**, 3880 (1922).

[2]) Auwers, Buschmann u. Heidenreich, Ann. Chem. **434**, 290 ff. (1923).

wegen seiner leichten Zugänglichkeit das 5-Methyl-indazol (V) gewählt,

V. 

VI. 

während das seit langem bekannte 3-Methyl-indazol (VI) die Py-Alkyl-indazole verkörpern sollte.

Es war mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit vorauszusehen, daß ein Methyl in 5-Stellung das chemische Verhalten der Stammsubstanz wenig oder gar nicht ändern werde, und die Versuche mit dieser Verbindung wurden daher von vornherein mehr unter dem Gesichtspunkt unternommen, daß sie zur Nachprüfung und Bestätigung der beim einfachen Indazol gemachten Beobachtungen dienen sollten. In der Tat erwies sich das 5-Methyl-indazol bei der Alkylierung als das vollkommene Gegenstück zum Stammkörper, denn beim Erhitzen mit Halogenalkylen auf 100° lieferte es ausschließlich 2-Derivate, während in Gegenwart von Alkali regelmäßig 1- und 2-Isomere nebeneinander entstanden, die in bekannter Weise mit Hilfe ihrer Pikrate getrennt werden konnten.

Einen Überblick über die Alkyl-verbindungen des 5-Methyl-indazols gibt die folgende Tabelle, aus der zu ersehen ist, daß auch die Siedepunktsverhältnisse der Isomeren und die Schmelzpunkte der isomeren Pikrate den früher festgestellten Regelmäßigkeiten entsprechen.

Tabelle I.

Name	Schmelzpunkt	Siedep.$_{15}$	Schmelzpunkt des Pikrats
2-Methyl-derivat	76—77°	—	197—198°
1- „ „	62—63°	—	159—160°
2-Äthyl- „	Öl	151°	160—161°
1- „ „	Öl	130°	146—147°
2-Allyl- „	Öl	149°	137,5—138,5°
1- „ „	Öl	142°	115—116°
2-Benzyl- „	41,5—42,5°	215°	151—152°
1- „ „	52—53°	196°	99—100°

Ungewöhnlich ist nur, daß die Siedepunkte der beiden Allyl-derivate so nahe beieinander liegen.

Das Mengenverhältnis, in dem die Isomeren nach der Alkalimethode entstanden, war bei den einzelnen Halogenalkylen etwas verschieden: bei der Methylierung und Äthylierung erhielt man beide Arten zu etwa gleichen Teilen, während bei der Allylierung und Benzylierung, im Einklang mit früheren Beobachtungen, die Menge der 1-Derivate beträchtlich überwog. Änderungen der Konzentration waren ohne Einfluß auf die Ergebnisse.

Bemerkenswert ist, daß sich die Ähnlichkeit des Indazols und seines 5-Methyl-derivats sogar bis auf das launenhafte Verhalten bei der direkten Benzylierung erstreckt. Es ist seinerzeit[1]) berichtet worden, daß beim Erhitzen von Indazol mit Benzylchlorid auf höhere Temperatur — 140° und darüber — trotz anscheinend gleicher Arbeitsweise bei einigen Versuchen fast nur 2-Benzyl-indazol, bei anderen umgekehrt fast ausschließlich das 1-Derivat gewonnen wurde. Genau das gleiche ergab sich beim homologen Indazol. Von 5 Versuchen, bei denen zum Teil auf Gleichartigkeit des Ausgangsmaterials und Einhaltung möglichst gleicher Versuchsbedingungen — die Gemische wurden im Ölbad auf 170° erhitzt — besondere Sorgfalt verwendet wurde, lieferten der erste und dritte reines 1-Derivat, der zweite reine 2-Verbindung, der vierte und fünfte Gemische, die zum größten Teil aus 1-Benzyl-methyl-indazol bestanden. Bei 100° erhielt man, gleichfalls in Übereinstimmung mit den Erfahrungen bei der Stammsubstanz, regelmäßig nur das 2-Derivat.

Da bis jetzt, trotz mehrfacher in dieser Richtung angestellter Versuche, noch nie beobachtet worden ist, daß ein 2-Alkyl-indazol sich in ein 1-Derivat umlagern kann, bleibt vorläufig nur die, freilich wenig befriedigende, Annahme übrig, daß bei hohen Temperaturen die Indazole in Gleichgewichtszuständen ihrer desmotropen Formen bestehen, und es von äußerst geringfügigen Unterschieden in den äußeren Bedingungen abhängt, welche von diesen an einer Reaktion teilnimmt.

Weitgehende Übereinstimmung mit den entsprechenden

---

[1]) Auwers u. Schaich, Ber. 54, 1745 ff. (1921).

Stammverbindungen zeigen auch die 2-Carbonsäureester des 5-Methyl-indazols, von denen wir den Methyl- und den Äthyl-ester dargestellt haben. Der früher[1]) gegebenen Charakteristik haben wir nichts hinzuzufügen. Wie die niedrigeren Homologen spalten diese Ester unter passenden Bedingungen Kohlendioxyd ab, wobei die zugehörigen 1- und 2-Alkyl-homoindazole zu etwa gleichen Teilen entstehen.

Wir wandten uns darauf der Untersuchung des 3-Methyl-indazols zu.

Daß von dieser Substanz nicht genau das gleiche Verhalten zu erwarten war, wie von gewissen Alkyl-pyrazolen, stand fest, denn E. Fischer und Tafel[2]) hatten bereits ihr 1- und 2-Methyl-derivat dargestellt, und damit war bewiesen, daß im Gegensatz zu den 1,5-Dialkyl-pyrazolen Indazole mit der Atomgruppierung =C(R)—N(R')—N= existenzfähig sind. Es war aber denkbar, daß derartige Verbindungen unter günstigen Bedingungen nach dem Vorbild der Pyrazole in die isomeren 1-Derivate mit der Gruppe —C(R)=N—N(R')— übergehen konnten. Zu diesem Zweck lagerte man an die isomeren N-Benzyl-derivate des 3-Methyl-indazols Jodmethyl an und prüfte das Verhalten der so erhaltenen Indazoliumsalze VII und VIII bei hoher Temperatur.

VII. $C_6H_4\langle{}^{C.CH_3}_{N.CH_3}\rangle N(C_7H_7)J$ VIII. $C_6H_4\langle{}^{C.CH_3}_{N.C_7H_7}\rangle N(CH_3)J$

IX. $C_6H_4\langle{}^{C.CH_3}_{N-}\rangle N(CH_3)-$

Aus dem Körper VII war mit Bestimmtheit 1,3-Dimethyl-indazol zu erwarten, da Alkyle am 2-Stickstoff der Indazole lockerer haften als am 1-Stickstoff, und Benzyl leichter abgespaltet wird als Methyl. Aus beiden Gründen mußte also glatter Austritt von Benzyljodid erfolgen und das 1,3-Derivat entstehen, für das ein Grund zur Umlagerung nicht bestand. Tatsächlich verlief die Zersetzung in diesem Sinne.

Aus der isomeren Verbindung konnten aus den angegebenen Gründen sowohl Jodbenzyl wie Jodmethyl austreten, was primär zur Bildung des 2-Methyl- und des 1-Benzyl-derivats führen würde. Weiter aber war, wenn eine Analogie zwischen den

[1]) Ber. 54, 1747 (1921). [2]) Ann. Chem. 227, 322 (1885).

Py-Alkyl-indazolen und den Alkyl-pyrazolen bestand, mit der Möglichkeit zu rechnen, daß nach Abspaltung von Jodbenzyl das Methyl zu der am 1-Stickstoff frei gewordenen Valenz hinüberwandern würde, so daß unter den Reaktionsprodukten auch das 1,3-Dimethyl-indazol auftreten konnte. Der Versuch entschied in entgegengesetztem Sinne, denn als Spaltprodukte wurden nur das 1-Benzyl- und das 2-Methyl-derivat erhalten. Die Zersetzung der beiden Indazoliumsalze verläuft also wie bei den entsprechenden Abkömmlingen des einfachen Indazols genau nach dem Ber. **54**, 1742 gegebenen Schema, auf das der Raumersparnis halber verwiesen sei.

Ebensowenig wie in diesem Falle war bei der direkten Benzylierung des 3-Methyl-indazols von einem orientierenden Einfluß seines Methyls viel zu spüren, denn bei den einzelnen Versuchen bildeten sich fast stets Gemische von 1- und 2-Derivat, in denen das erste zwar regelmäßig überwog, doch kam ihm in manchen Fällen die Menge des 2-Isomeren fast gleich.

Die Stabilitätsverhältnisse der Py-Alkyl-indazole sind somit wesentlich anders als die der Pyrazole.

Eine zweite Feststellung, zu der das 3-Methyl-indazol diente, liegt auf anderem Gebiet.

Zahlreiche Versuche hatten ergeben, daß anscheinend ganz allgemein Indazole mit beliebigen Substituenten an irgendeiner Stelle des Benzolkerns, ebenso wie die Stammsubstanz, raumisomere 2-Acyl-verbindungen[1]) bilden können, daß aber der Eintritt irgendeines Substituenten in die 3-Stellung diese Fähigkeit aufhebt, denn es war bisher in keinem Fall gelungen, ein labiles 2-Acyl-derivat von einem in 3-Stellung substituierten Indazol zu gewinnen. Nachdem man bei den 2-[o-Nitrobenzoyl]-derivaten des Indazols und seines 5-Bromderivats „labile“ Nebenformen von außergewöhnlicher Beständigkeit kennen gelernt hatte, schien es trotz aller früheren Mißerfolge nicht überflüssig, entsprechende Versuche beim 3-Methyl-indazol anzustellen. In der Tat kam man hier endlich zum Ziel, denn es gelang, das o- und p-Nitrobenzoyl-derivat dieses Indazols in je 2 Formen zu erhalten. Diese Verbindungen ähneln in

[1]) Ob diese Auffassung von der Natur dieser Isomerie zutrifft, ist neuerdings zweifelhaft geworden; vgl. Auwers u. Allardt, Ann. Chem. 438, 17 (1924).

jeder Hinsicht den entsprechenden Derivaten des einfachen Indazols, namentlich sind auch hier die labilen Isomeren im Gegensatz zu den farblosen stabilen kräftig gelb gefärbt, verändern sich dafür aber am Licht wenig, während die stabilen Produkte, namentlich im Sonnenlicht, rasch dunkelrotbraun werden, eine Eigentümlichkeit, die demnach bei labilen o-Nitrobenzoyl-derivaten regelmäßig wiederzukehren scheint. Wie bei den niederen Homologen ist die ortho-Verbindung wesentlich beständiger als das para-Derivat; die meta-Verbindung konnte wegen allzu großer Unbeständigkeit nicht in reinem Zustand gefaßt werden; nur das Auftreten der charakteristischen gelben Farbe bei den Versuchen zu ihrer Darstellung deutete darauf hin, daß sie für kurze Zeit vorhanden war.

Ganz ohne Einfluß auf die Beständigkeit dieser Substanzen st das in 3-Stellung befindliche Methyl nicht. Während das labile o-Nitrobenzoat der Stammsubstanz nur durch Destillation, d. h. bei Temperaturen über 200°, in die stabile Form übergeführt werden konnte, lagerte sich das Homologe schon bei $1^1/_2$ stündigem Kochen in Cumol vom Siedep. 160° um. Siedendes Xylol bewirkte im Laufe von $2^1/_2$ Stunden nur eine teilweise Umlagerung, und auf dem Wasserbade war erst nach 10 Tagen der Beginn einer Veränderung wahrzunehmen. Auch von den beiden meta-Verbindungen ist der Stammkörper etwas beständiger, denn er kann bei vorsichtigem Arbeiten in Substanz isoliert werden. Die labilen para-Derivate halten beide mehrtägiges Erwärmen auf dem Wasserbade aus und gehen beide im Schmelzfluß nach kurzer Zeit in die stabilen Formen über. Ob trotzdem ein Unterschied in ihrer Beständigkeit besteht, wurde nicht untersucht.

Die eben besprochenen Beobachtungen beweisen, daß ein grundsätzlicher Unterschied hinsichtlich der Fähigkeit und Bildung solcher Isomerer zwischen Indazolen mit und ohne Substituenten in 3-Stellung nicht vorhanden ist. Praktisch bleibt jedoch die Regel bestehen, daß Substitution an der betreffenden Stelle die Beständigkeit der labilen Formen meist so stark herabsetzt, daß ihre Darstellung nicht gelingt. Beispielsweise war es uns, im Einklang mit ähnlichen früheren Versuchen, nicht möglich, eine labile Modifikation des o-Nitrobenzoyl-derivats vom 3-Brom-indazol zu gewinnen.

Nachdem festgestellt war, daß der Eintritt eines Methyls, also eines „positiven" Substituenten, in die Benzol- oder Pyrazol-Hälfte des Indazol-moleküls auf das chemische Verhalten des Stammkörpers kaum einen Einfluß ausübt, war die Wirkung negativer Substituenten zu prüfen. Wir haben in erster Linie eine Reihe von gebromten Indazolen untersucht, um dabei gleichzeitig Lücken einer früheren Arbeit[1]) über diesen Gegenstand auszufüllen.

Da von 3-Brom-indazolen am ehesten ein besonderes Verhalten zu erwarten war, wurden zunächst Versuche mit dem einfachen 3-Brom-indazol und mit seinem 5-Methylderivat angestellt. Bei Methylierungsversuchen wurde erneut festgestellt, daß Erhitzen mit Jodmethyl bei diesen Substanzen kein geeignetes Verfahren ist, da der bei der Umsetzung entstehende Jodwasserstoff das Brom herausnimmt, dagegen bilden sich mit Brommethyl in üblicher Weise glatt die 2-Methylderivate. Ebenso normal verläuft die Umsetzung in Gegenwart von Alkali, denn es entstehen dabei regelmäßig Gemische von 1- und 2-Derivat. Von einer Anziehung des Broms auf das Methyl, die zu einer überwiegenden Bildung von 2-Derivat führen würde, konnte nichts beobachtet werden; vielmehr war in manchen Fällen die Menge des 1-Isomeren sogar größer. Auch bei Anwendung von Dimethylsulfat und Alkali erhält man beide Isomeren nebeneinander.

Eine Abweichung von der Regel wurde dagegen bei der Spaltung des 1,2,5-Trimethyl-3-brom-indazolium-jodids festgestellt. Nach den bisherigen Erfahrungen spalten derartige Substanzen normalerweise das in 2-Stellung befindliche Methyl als Jodmethyl ab und gehen glatt in 1-Derivate über, für die dieses Verfahren daher eine besonders gute Darstellungsweise ist. Im vorliegenden Fall entstand jedoch ein Gemisch von 1- und 2-Methyl-derivat, das Brom hatte also anscheinend den Austritt des 2-ständigen Methyls zwar nicht verhindert, aber doch erschwert. Wir möchten jedoch auf diese Beobachtung keinen sonderlichen Wert legen, denn die Zersetzung des 1,2-Dimethyl-3-jod- und des 1,2-Dimethyl-3,5-dibrom-indazols verlief normal, d. h. es entstanden trotz

[1]) Auwers u. Lange, Ber. 55, 1139 (1922).

des Halogens in 3-Stellung ausschließlich die betreffenden 1-Methyl-derivate. Von weiteren Versuchen in dieser Richtung wurde daher abgesehen.

Bei dieser Gelegenheit wurde das früher durch Bromierung von 2-Methyl-indazol erhaltene Monobrom-derivat vom Schmp. 82—83° durch Methylierung von 3-Brom-indazol dargestellt und durch Bromierung in eine zweifach gebromte Verbindung vom Schmp. 133—134° übergeführt, die sich als identisch mit der Substanz erwies, die seinerzeit aus 2-Methyl-5-bromindazol und Brom gewonnen worden war. Die Auffassung, daß diese beiden Körper das 2-Methyl-3-brom-indazol und das 2-Methyl-3,5-dibrom-indazol sind, ist damit als richtig erwiesen.

Die Einführung von 3 Bromatomen in das Indazol war früher nicht gelungen; dagegen hatte man aus dem 1-Methyl-indazol neben anderen Produkten eine dreifach gebromte Substanz gewonnen, in der das 1-Methyl-3,5,7-tribrom-indazol vermutet wurde. Da neuere Versuche zur direkten Synthese eines Tribrom-indazols ebensowenig Erfolg hatten wie die früheren, stellte man nach der Jacobsonschen Methode aus 3,5-Dibrom-o-toluidin das 5,7-Dibrom-indazol dar und verwandelte es durch weitere Bromierung in das gewünschte 3,5,7-Tribrom-indazol. An das 2-Methyl-derivat der Dibromverbindung lagerte man Jodmethyl an und zersetzte das Salz durch Erhitzen auf hohe Temperatur. Ähnlich wie beim 1,2,5-Trimethyl-3-brom-indazolium-jodid entstand nicht ausschließlich das erwartete 1-Methyl-derivat, sondern daneben auch das 2-Isomere. Da sich das Gemisch der beiden Substanzen durch Umkrystallisieren nicht zerlegen ließ, bromierte man es und erhielt ein Produkt, das den gleichen Schmelzpunkt hatte wie ein Gemisch des früher gewonnenen 1-Methyl-3,5,7-tribrom-indazols und des entsprechenden 2-Derivats, das aus reinem Tribrom-indazol hergestellt worden war. Es unterliegt daher keinem Zweifel, daß der durch Bromierung von 1-Methyl-indazol gewonnene dreifach gebromte Körper tatsächlich die für ihn angenommene Konstitution besitzt.

Über den chemischen Charakter der neu dargestellten Bromderivate ist etwa folgendes zu sagen:

Während durch den Eintritt eines Halogenatoms in den Benzolkern des Indazols zwar der basische Charakter ab-

geschwächt wird, die betreffenden Verbindungen aber noch leicht in 2 n-Salzsäure hineingehen und Pikrate liefern, verbindet sich das 5,7-Dibrom-indazol nicht mehr mit Pikrinsäure und wird selbst von konzentrierter Salzsäure nur schwer aufgenommen. Es ist gleichzeitig eine schwache Säure, die sich in kalter Natronlauge schwer, in heißer dagegen leicht löst. Das Tribrom-indazol ist nur sauer und geht auch in kalte verdünnte Lauge leicht hinein.

Die 3-Halogen-indazole liefern nach den früheren Feststellungen im allgemeinen keine Pikrate, weil sie mehr Säuren als Basen sind. Das 2,5-Dimethyl-3-brom-indazol bildet jedoch mit Pikrinsäure ein Salz, während das isomere 1,5-Dimethyl-derivat hierzu nicht imstande ist, entsprechend der Tatsache, daß die 1-Alkyl-indazole schwächere Basen sind, als die 2-Isomeren.

Was die physikalischen Eigenschaften der Halogenindazole betrifft, so bietet vielleicht die Tatsache einiges Interesse, daß die Schmelzpunkte des 3-Chlor-, 3-Brom- und 3-Jod-indazols nahe beieinander liegen und ihre 1-Methylderivate bisher sämtlich nur als Öl erhalten werden konnten, während die Schmelzpunkte ihrer 2-Methyl-verbindungen mit zunehmender Schwere des Halogens stark ansteigen.

Tabelle II.

	Schmp.:		Schmp.:
3-Chlor-indazol . . .	147—148°	2-Methyl-derivat . .	Öl
3-Brom- „ . . .	141—143°	2- „ „ . .	82—83°
3-Jod- „ . . .	143—144°	2- „ „ . .	150—151°

In präparativer Hinsicht wurde ein weiterer Fortschritt in der Darstellung von 3-Halogen-derivaten erzielt. Bisher gewann man diese Körper aus den Silbersalzen der Indazole und Halogen, doch war dieses Verfahren nur für die Bereitung von Jod-verbindungen völlig befriedigend. Wir fanden nun, daß sich diese Substanzen weit glatter und billiger gewinnen lassen, wenn man die Indazole in alkalischer Aufschlämmung mit Natrium-hypo-chlorit oder -bromit, bzw. Jod behandelt. In den bisher untersuchten Fällen waren Ausbeute und Reinheit der Produkte stets sehr befriedigend, so daß diese einfache Methode vor allen anderen den Vorzug

verdient. Man muß nur sorgfältig jeden Überschuß an Halogen vermeiden, da sonst beim Ansäuern der Reaktionsflüssigkeit Halogen frei wird und sofort auf das entstandene Produkt weiter einwirkt.

Beschreibung der Versuche.

I. Methyl-derivate des Indazols.

1,5- und 2,5-Dimethyl-indazol. Beide Körper wurden schon früher[1]) beschrieben. Bei der Methylierung des 5-Methyl-indazols mit Jodmethyl und Natriummethylat wurde damals auffallenderweise fast nur 1-Derivat gewonnen. Eine Wiederholung des Versuchs mit 2 g Methyl-indazol, 3,0 g Jodmethyl und 0,47 g Natrium in 5,6 g Methylalkohol lieferte dagegen ein anderes Ergebnis, denn beim Aufarbeiten erhielt man schließlich je 1,7 g an reinem 1- und 2-Pikrat.

2-Äthyl-5-methyl-indazol. 10stündiges Erhitzen von 5-Methyl-indazol mit der 5fachen Menge Bromäthyl auf 100° lieferte die Substanz in einer Ausbeute von 86% der Theorie. Das Rohprodukt wurde über das Pikrat gereinigt.

Die freie Base ist ein schwach gelbliches Öl, das unter 15 mm Druck bei 151° siedet.

0,0936 g gaben 14,3 ccm N bei 15° und 751 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2$:		Gefunden:
N	17,5	17,6%.

Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in gelben Prismen und schmilzt bei 160—161°. Schwer löslich in Alkohol, in der Hitze mäßig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol.

1-Äthyl-5-methyl-indazol. 4 g Methyl-indazol, 5 g Bromäthyl und 1 g Natrium in 16,8 g absolutem Alkohol wurden unter Quecksilberverschluß bis zur neutralen Reaktion gekocht. Ausbeute an Rohprodukt, das bei 274—285° destillierte: 4,2 g = 87% der Theorie. Daraus wurden erhalten 4,5 g in Äther schwer lösliches 2-Pikrat und 4,8 g leicht lösliches 1-Pikrat.

Die freie Base ist gleichfalls ein schwach gelbliches Öl vom $Sdp._{12}$ 125—126°.

[1]) Auwers u. Schwegler, Ber. 53, 1229 ff. (1920).

0,0676 g gaben 10,3 ccm N bei 17° und 747 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2$:		Gefunden:
N	17,5	17,3 %.

Pikrat: grünstichig-gelbe, kleine, flache Nädelchen. Schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 146—147°. Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Benzol ähnlich wie die des Isomeren.

2-Allyl-5-methyl-indazol. Wurde wie das 2-Äthylderivat dargestellt. Ausbeute: 82% der Theorie.

Schwach gelbliches Öl. $Sdp._{12}$: 146—147°.

0,1000 g gaben 14,5 ccm N bei 17° und 749 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2$:		Gefunden:
N	16,3	16,5 %.

Pikrat: goldgelbe, kleine, flache Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 137,5—138,5°. In Äther ziemlich schwer löslich; sonstige Löslichkeitsverhältnisse wie gewöhnlich.

1-Allyl-5-methyl-indazol. Angewandt: 5 g Methylindazol, 5,5 g Allylbromid, 1 g Natrium und 16,8 ccm absoluter Alkohol. Erhalten: 4,4 g Rohprodukt; daraus 3,3 g 2-Pikrat und 5,3 g 1-Pikrat.

Ziemlich dickflüssiges Öl, das unter 12 mm Druck bei 137—138° siedet.

0,0856 g gaben 12,2 ccm N bei 13° und 742 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2$:		Gefunden:
N	16,3	16,4 %.

Das Pikrat ähnelt in seinen Eigenschaften dem des 1-Äthylderivats. Es schmilzt bei 115—116°, erweicht jedoch bereits von 112° an.

2-Benzyl-5-methyl-indazol. Mehrfache Versuche, bei denen 5-Methyl-indazol mit der $1^1/_2$fach molekularen Menge Benzylchlorid 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde, lieferten tief rotbraun gefärbte Flüssigkeiten, aus denen die entstandene Base mit Alkali in Freiheit gesetzt wurde. Bei der Reinigung über das Pikrat erwiesen sich die Produkte regelmäßig als reines 2-Derivat.

Lange, weiße Prismen aus Benzin. Schmp.: 41,5—42,5°. $Sdp._{15}$: 214—215°. Mit Ausnahme von Ligroin sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln.

0,0594 g gaben 6,6 ccm N bei 13° und 743 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2$:		Gefunden:
N	12,6	12,8 %.

Pikrat: grünstichig-gelbe, kleine Blättchen aus Alkohol. Schmp.: 151—152°. Schwer löslich in Äther.

1-Benzyl-5-methyl-indazol. Angewandt: 4 g Methyl-indazol, 6 g Benzylchlorid, 1,04 g Natrium und 16,8 g absoluter Alkohol. Erhalten: 4,5 g 2-Pikrat und 6,45 g in Äther leicht lösliches 1-Pikrat.

Kleine, glasglänzende Blättchen aus Benzin. Schmp.: 52° bis 53°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln außer Ligroin.

0,0598 g gaben 6,6 ccm N bei 14° und 742 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2$:		Gefunden:
N	12,6	12,6 %.

Pikrat: glasglänzende, flache, gelbe Nadeln, die unter vorhergehendem Erweichen bei 99—100° schmelzen. Nicht nur in Äther, sondern auch in Alkohol schon in der Kälte leicht löslich; wird daher zweckmäßig aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert.

Als man Methyl-indazol und Benzylchlorid auf 170° erhitzte, erhielt man in 5 Versuchen folgende Mengen der beiden Pikrate:

	I	II	III	IV	V
1-Pikrat . . .	1,2 g	—	1,2 g	1,1 g	1,0 g
2- „ . . .	—	1,2 g	—	0,2 g	0,3 g

5-Methyl-indazol-2-carbonsäure-methylester. 3 g des Methyl-indazols (1 Mol.) wurden mit 4,5 g Chlorameisensäuremethylester (2 Mol.) etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung beendet war. Beim Erkalten erstarrte das Gemisch zu einer graugrünen Krystallmasse, die man nach dem Abpressen auf Ton aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisierte. Die Ausbeute war quantitativ.

Perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 65—66°. Leicht löslich in organischen Mitteln mit Ausnahme von Benzin. Wird leicht von konzentrierter Salzsäure aufgenommen, aber schon durch wenig Wasser wieder ausgefällt. Laugen verseifen die Verbindung zum Methyl-indazol.

0,0975 g gaben 12,9 ccm N bei 16° und 743 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N_2$:	Gefunden:
N 14,7	15,0 %.

Zur Abspaltung von Kohlendioxyd erhitzte man 2 g des Esters unter 223 mm Druck auf 225°. Nach 2 Stunden war die Reaktion vollendet. Bei der darauf folgenden Destillation gingen unter 15 mm Druck bei 130—140° 0,5 g eines gelblichen Öles über; der Rest der Substanz blieb als Harz im Kolben zurück. Das Öl wurde in der 50fachen Menge Äther mit 0,8 g Pikrinsäure versetzt. Erhalten wurden schließlich je 0,6 g der Pikrate vom 1,5- und 2,5-Dimethyl-indazol.

5-Methyl-indazol-2-carbonsäure-äthylester. Wurde entsprechend dargestellt. Ausbeute: 95% der Theorie.

Feine, weiße, glänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp.: 67—68°. Löslichkeit wie die des Methylesters.

0,0706 g gaben 8,6 ccm N bei 15° und 740 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2N_2$:	Gefunden:
N 13,7	13,8 %.

Die Abspaltung von Kohlendioxyd begann unter einem Druck von 150 mm bei 215°; lebhafter wurde sie jedoch erst bei 225°, wobei der Druck auf 160 mm gestiegen war. Die ganze Reaktion dauerte etwa $1^1/_2$ Stunden. Erhalten wurden je 0,4 g der Pikrate des 1- und des 2-Äthyl-5-methyl-indazols.

2-Benzyl-3-methyl-indazol. 3-Methyl-indazol erhitzte man mit der doppelten Menge Benzylchlorid 10 Stunden auf dem Wasserbade, arbeitete das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise auf und reinigte die Base über das Pikrat, das sich als einheitlich erwies.

Glänzende, weiße Nädelchen aus einem Gemisch von Benzin und Petroläther. Schmp.: 85—86°. In den meisten organischen Mitteln sehr leicht löslich, ziemlich leicht in Äther, schwer in Petroläther.

0,0668 g gaben 7,45 ccm N bei 19° und 752 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2$:	Gefunden:
N 12,6	12,6 %.

Pikrat: winzige, feine, durchsichtige, gelbe Blättchen aus Äther; glänzende, feine Nadeln aus Eisessig. Schmilzt bei

224—225° unter vorhergehendem Erweichen. Schwer löslich in Äther und Alkohol, mäßig in Benzol; in heißem Eisessig leicht, in kaltem ziemlich schwer.

1-Benzyl-3-methyl-indazol. Ein Gemisch von 1 Tl. 3-Methyl-indazol und 2 Tln. Benzylchlorid wurde rasch auf 170° erhitzt. Nach Beendigung der etwa 10 Minuten dauernden heftigen Chlorwasserstoffentwicklung hielt man die Flüssigkeit noch $^1/_4$ Stunde im Sieden, goß nach dem Erkalten auf Eis und behandelte das in Freiheit gesetzte Basengemisch mit Pikrinsäure. In 4 Versuchen wurden folgende Mengen der beiden Pikrate erhalten:

	I	II	III	IV
1-Pikrat	2,3 g	2,3 g	2,0 g	1,2 g
2- „	—	2,2 g	0,3 g	1,0 g.

Aus dem durch Umkrystallisieren gereinigten 1-Pikrat gewann man die reine Base.

Feine, durchsichtige Nädelchen, aus einem Gemisch von Benzin und Petroläther. Schmp.: 58—59°. In den sonstigen üblichen organischen Mitteln leicht löslich.

0,1748 g gaben 18,8 ccm N bei 13° und 747 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2$:	Gefunden:
N 12,6	12,4 %.

1,3-Dimethyl-2-benzyl-indazolium-jodid. Wurde durch 10 stündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen 2-Benzyl-3-methyl-indazol und Jodmethyl im Rohr auf 100° erhalten und nach dem Waschen mit Äther aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Feine, glänzende Nädelchen vom Schmp. 187°. Löslich in heißem Alkohol.

0,0770 g verbrauchten 2,10 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{16}H_{17}N_2J$:	Gefunden:
J 34,9	34,6 %.

Der gleiche Körper entstand, als man 1 g 1,3-Dimethyl-indazol mit 1,5 g Jodbenzyl 10 Stunden im Rohr auf 100° erhitzte. Daraus geht hervor, daß in dem Indazoliumsalz die am Stickstoff haftenden Radikale auf beide Atome verteilt sind.

Als man das Salz unter vermindertem Druck erhitzte, destillierte erst Jodbenzyl über; dann folgte eine ölige Base,

die in einer Kältemischung nach kurzer Zeit erstarrte und bei 34—36° schmolz. Aus der konzentrierten ätherischen Lösung der Base fällte Pikrinsäure einen Niederschlag, der nach einmaligem Umkrystallisieren bei 153—154° schmolz. Beide Schmelzpunkte samt der Mischprobe bewiesen, daß bei der Spaltung das 1,3-Dimethyl-indazol entstanden war.

2,3-Dimethyl-1-benzyl-indazolium-jodid. Wurde aus molekularen Mengen 1-Benzyl-3-methyl-indazol und Jodmethyl wie das Isomere dargestellt und in gleicher Weise gereinigt.

Glänzende, durchsichtige Prismen aus Wasser. Schmp.: 197°.

0,0807 g verbrauchten 2,2 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{16}H_{17}N_2J$:		Gefunden:
J	34,9	34,6 %.

Bei der Zersetzung im Vakuum erhielt man eine Base, die in stark verdünnter ätherischer Lösung mit Pikrinsäure sofort eine Fällung gab. Der Schmelzpunkt 224—225° und die Mischprobe zeigten, daß das Pikrat des 2,3-Dimethyl-indazols vorlag. Aus der Mutterlauge gewann man ein Pikrat, das bei 124—126° schmolz und mit reinem 1-Benzyl-3-methyl-indazol-pikrat vom Schmp. 128—129° keine Schmelzpunktsdepression erlitt. Es war somit auch 1-Benzyl-3-methyl-indazol entstanden.

II. Lab. und stab. isomere Nitrobenzoyl-derivate.

stab. o-Nitrobenzoyl-3-methyl-indazol. Man erhielt äquimolekulare Mengen 3-Methyl-indazol und o-Nitrobenzoylchlorid einige Zeit im Schmelzfluß und krystallisierte die beim Erkalten erstarrte Masse dreimal aus Eisessig um.

Kleine, durchsichtige, glänzende Blättchen vom Schmp. 175—176°. In der Hitze leicht löslich in Eisessig, mäßig in Benzol und Alkohol, schwer in Äther und Methylalkohol. Färbt sich am Licht rotbraun.

0,0710 g gaben 9,5 ccm N bei 17° und 741 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3N_3$:		Gefunden:
N	15,0	15,1 %.

lab. Form. Wurde in der üblichen Weise entweder aus freiem 3-Methyl-indazol und o-Nitrobenzoyl-chlorid in absolutem

Äther oder aus dem Silbersalz und dem Chlorid gewonnen, und aus Äther umkrystallisiert.

Gelbe, durchsichtige Prismen vom Schmp. 139°. Sehr leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Äther. Bräunt sich ebenfalls am Licht, jedoch nicht so rasch und so stark wie das Isomere.

0,0722 g gaben 9,9 ccm N bei 20° und 741,5 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3N_3$:		Gefunden:
N	15,0	15,2 %.

Beim Erhitzen auf dem Wasserbade sank der Schmelzpunkt am 11. Tage um 3—4°, am folgenden um weitere 20°. Ein Präparat, das $2^1/_2$ Monate aufbewahrt worden war, schmolz bei 158—162°, war also zum größten Teil umgelagert.

stab. m-Nitrobenzoyl-3-methyl-indazol. Wurde analog dargestellt.

Glänzende Prismen aus Eisessig. Schmp.: 141—142°. Löslichkeit ähnlich wie die des ortho-Derivats.

0,1096 g gaben 14,6 ccm N bei 19° und 739,5 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3N_3$:		Gefunden:
N	15,0	14,8 %.

Bei Versuchen, nach den bekannten Methoden die labile Form darzustellen, wurde stets der gleiche Körper erhalten.

stab. p-Nitrobenzoyl-3-methyl-indazol. Wurde gleichfalls wie die ortho-Verbindung gewonnen.

Feine, verfilzte, weiße Nädelchen aus Eisessig. Schmp.: 131—132°. In Alkohol und Benzin schwer löslich, in Äther sehr schwer, leicht in heißem Eisessig und heißem Benzol. Am Licht sind die Krystalle recht beständig.

0,1060 g gaben 14,1 ccm N bei 20° und 745 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3N_3$:		Gefunden:
N	15,0	14,8 %.

lab. Form. Wurde aus freiem 3-Methyl-indazol und dem Säurechlorid in kaltem Äther gewonnen.

Gelbe, glänzende Prismen aus Aceton. Schmp.: 143,5° bis 144,5°. In Äther und Benzin schwer löslich, in Benzol ziemlich leicht. Heißer Alkohol verseift den Körper leicht zum 3-Methyl-indazol.

0,0643 g gaben 8,65 ccm N bei 21° und 742 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3N_3$:		Gefunden:
N	15,0	14,9 %.

Nach mehrtägigem Erhitzen auf dem Wasserbade war der Körper noch unverändert; hielt man ihn aber längere Zeit ungefähr auf seiner Schmelztemperatur, so lagerte er sich vollkommen um.

stab. o-Nitrobenzoyl-3-brom-indazol. Flache, weiße Nadeln aus Eisessig. Schmp.: 182—183°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie bei den analogen Körpern.

0,0884 g verbrauchten 2,55 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{14}H_8O_3N_3Br$:		Gefunden:
Br	23,1	23,1 %.

Freies 3-Brom-indazol und o-Nitrobenzoyl-chlorid in eiskaltem Äther reagierten nicht miteinander; aus dem Silbersalz und dem Säurechlorid erhielt man nur das stabile Derivat.

III. Halogenderivate des einfachsten Indazols.

Darstellung der 3-Halogen-indazole.

3-Chlor-indazol. Zu einer Aufschlämmung von 2 g Indazol in 50 ccm 2n-Natronlauge ließ man unter Schütteln eine Lösung von Natriumhypochlorit — aus 1,2 g Chlor und 30 ccm Natronlauge — langsam zufließen, wobei das Indazol bis auf Spuren in Lösung ging. Als man das Filtrat mit Salzsäure schwach ansäuerte, fiel ein schwammiger, etwas bräunlich gefärbter Niederschlag, der bei 195—205° schmolz und der Hauptsache nach aus 3,5-Dichlor-indazol bestand. Das Filtrat ließ nunmehr nach starkem Ansäuern einen rein weißen Niederschlag fallen, der roh bei 144—146° schmolz und durch Umkrystallisieren seinen Schmelzpunkt auf 147—148° erhöhte. Die Ausbeute an reinem 3-Chlor-indazol betrug 1,8 g = 72 % der Theorie.

3-Brom-indazol. 2 g Indazol wurden in gleicher Weise mit einer Hypobromitlösung aus 2,7 g Brom und 30 ccm Natronlauge behandelt. Man erhielt 2,8 g reines 3-Brom-indazol vom Schmp. 141—142°, was 85 % der Theorie entspricht.

3-Jod-indazol. Zu 2 g Indazol, das in 100 ccm 2 n-Natronlauge aufgeschlämmt war, gab man in kleinen Anteilen die berechnete Menge fein gepulvertes Jod und schüttelte darauf noch $^1/_2$ Stunde auf der Maschine. Es wurden 3,5 g = 85% der Theorie 3-Jod-indazol — Schmp. 142° — gewonnen.

Bromderivate des Indazols und seiner N-Methylverbindungen.

1- und 2-Methyl-3-brom-indazol. Eine Lösung von 1 g 3-Brom-indazol in 30 ccm 2n-Natronlauge wurde mit Dimethylsulfat geschüttelt, bis sich eine Probe der Flüssigkeit beim Ansäuern nicht mehr trübte. Man nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat und saugte den Äther unter vermindertem Druck ab. Es hinterblieb ein Gemisch von einem Öl und feinen Kryställchen, die man absaugte und aus Alkohol umkrystallisierte. Die Substanz schmolz bei 82—83°, war also 2-Methyl-3-brom-indazol. 0,0725 g dieser Verbindung löste man in 10 ccm Eisessig, gab 0,055 g Brom in 10 ccm des gleichen Mittels hinzu, ließ das Gemisch 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und fällte dann das Reaktionsprodukt durch verdünnte schweflige Säure aus. Der Niederschlag schmolz ohne weitere Reinigung bei 131—133° und erwies sich durch den Mischschmelzpunkt als 2-Methyl-3,5-dibrom-indazol, das rein bei 133—134° schmilzt.

Einen Teil des Öles, das neben dem Körper vom Schmp. 82—83° entstanden war, behandelte man mit Zinkstaub und Eisessig, nahm das Reduktionsprodukt in Äther auf und fällte mit Pikrinsäure. Es schied sich eine geringe Menge des 2-Methyl-indazol-pikrats aus; in der Hauptsache erhielt man aber aus der eingeengten Mutterlauge ein Pikrat vom Schmp. 134—136°, das durch den Mischschmelzpunkt als das Salz des 1-Methyl-indazols identifiziert wurde. Das Öl bestand somit im wesentlichen aus 1-Methyl-3-brom-indazol. Als man 0,2705 g des Öles und 0,2050 g Brom in der oben beschriebenen Weise zur Umsetzung brachte, entstand eine Substanz, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Schwerbenzin bei 105—107° schmolz und sich auch bei der Mischprobe als 1-Methyl-3,5-dibrom-indazol erwies.

1,2-Dimethyl-3,5-dibrom-indazolium-bromid. 2 g 3,5-Dibrom-indazol und 6 g Brommethyl wurden im Rohr 10 Stunden auf 120° erhitzt, jedoch war durch ein Versehen die Temperatur kurze Zeit auf 170° gestiegen. Aus dem Reaktionsgemisch machte man durch Alkali das gebildete 2-Methyl-3,5-dibrom-indazol frei und entfernte es durch Äther. Das Indazoliumsalz krystallisierte man aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle um.

Feine, verfilzte, weiße Nadeln vom Schmp. 216°.

0,0736 g verbrauchten 5,75 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_9H_9N_2Br_3$:	Gefunden:
Br 62,3	62,4 %.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltete der Körper Brommethyl ab und hinterließ eine feste Substanz, die nach dem Umkrystallisieren aus Schwerbenzin bei 104—106° schmolz und als 1-Methyl-3,5-dibrom-indazol erkannt wurde.

5,7-Dibrom-indazol. 3,5-Dibrom-o-toluidin ($CH_3 = 1$), das nach der Vorschrift von Wroblewsky[1]) dargestellt war, wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in seine Acetylverbindung verwandelt, die man aus Eisessig umkrystallisierte. Weiße Prismen vom Schmp. 201—202°.

0,1282 g verbrauchten 8,3 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_9H_9ONBr_2$:	Gefunden:
Br 52,1	51,8 %.

10 g dieser Substanz löste man in 50 ccm Eisessig, kühlte auf 10—15° ab und leitete ungefähr $^3/_4$ Stunden nitrose Gase ein, bis die anfangs ausgefallenen Krystalle sich wieder gelöst hatten und die dunkelgrüne Färbung der Lösung 5 Minuten bestehen blieb. Beim Aufgießen auf Eis schied sich die Nitrosoverbindung zunächst als halbfeste Masse ab, erstarrte aber im Laufe von $^1/_4$ Stunde zu gelben Krystallen, die im Rohzustand bei 56—57° schmolzen. Die Ausbeute betrug 10 g.

Beim Stehen einer Lösung der getrockneten Substanz in gleichfalls trockenem Benzol wurde keine Erwärmung wahrgenommen. Man kochte daher $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade und destillierte darauf das Benzol zum größten Teil ab. Das beim Erkalten abgeschiedene Indazol löste man in heißer

[1]) Ann. Chem. 168, 187 (1873).

Natronlauge, filtrierte von unveränderter Acetylverbindung ab und krystallisierte aus Benzol um.

Das 5,7-Dibrom-indazol bildet haarfeine, glänzende Nädelchen und schmilzt bei 197—198°. Leicht löslich in Aceton und Äther, mäßig in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in kaltem Benzol, jedoch leicht in heißem. Von kalter 2 n-Natronlauge wird es schwer aufgenommen, von heißer leicht. In konzentrierter Salzsäure löst es sich nur schwer.

0,1205 g verbrauchten 8,75 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_7H_4N_2Br_2$:		Gefunden:
Br	58,0	58,0 %.

2-Methyl-5,7-dibrom-indazol. Wurde durch 10stündiges Erhitzen von 5,7-Dibrom-indazol mit der vierfach molekularen Menge Brommethyl im Xylolofen erhalten. Spuren von Ausgangsmaterial entfernte man durch Auskochen mit Natronlauge; den Rückstand krystallisierte man zweimal aus Schwerbenzin um.

Feine, weiße Nädelchen vom Schmp. 123°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die des Dibrom-indazols.

0,1229 g verbrauchten 8,5 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_8H_6N_2Br_2$:		Gefunden:
Br	55,1	55,3 %.

1,2-Dimethyl-5,7-dibrom-indazolium-bromid. Dargestellt durch 10stündiges Erhitzen des 2-Methyl-derivats mit dem doppelten Gewicht Brommethyl auf 130°. Spitze, weiße Nadeln aus Wasser, die bei 228° unter Zersetzung schmelzen.

0,0976 g verbrauchten 7,65 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_9H_9N_2Br_3$:		Gefunden:
Br	62,3	62,6 %.

Bei der Abspaltung von Brommethyl erhielt man eine harte, weiße, krystallinische Masse, die unscharf bei 90—95° schmolz und auch bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzin ihren Schmelzpunkt kaum änderte. Die weitere Bromierung ergab, daß in ihr ein Gemisch von 1- und 2-Methylderivat vorlag, das sich auf diesem Wege nicht zerlegen ließ.

3,5,7-Tribrom-indazol. Als man zu einer breiigen Aufschlämmung des Dibrom-indazols in 2 n-Natronlauge die berechnete Menge Natriumhypobromitlösung fließen ließ, ging

alles sehr glatt in Lösung und Salzsäure fällte nahezu reines Tribrom-derivat aus.

Aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle erhielt man den Körper in weißen, verfilzten Nädelchen vom Schmp. 205—206°. Sehr leicht löslich in Äther und Aceton, leicht in heißem Benzol und Alkohol, mäßig in Schwerbenzin, sehr schwer in Wasser und Leichtbenzin.

0,1025 g verbrauchten 8,7 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_7H_3N_2Br_3$:		Gefunden:
Br	67,5	67,8 %.

2-Methyl-3,5,7-tribrom-indazol. Wurde wie das entsprechende 5,7-Dibrom-derivat dargestellt. Feine, verfilzte Nädelchen aus Benzin. Schmilzt bei 173° unter vorhergehendem Erweichen. Die Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen des Dibrom-derivats.

0,0893 g verbrauchten 7,25 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_8H_5N_2Br_3$:		Gefunden:
Br	65,0	64,9 %.

Die gleiche Verbindung erhielt man, als man das 2-Methyl-5,7-dibrom-indazol in Eisessig mit der äquimolekularen Menge Brom behandelte und das Reaktionsprodukt mit verdünnter schwefliger Säure ausfällte.

Jod-derivate der N-Methyl-indazole.

2-Methyl-3-jod-indazol. Bei der Umsetzung von 3-Jodindazol mit Natriummethylat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung, die in der üblichen Weise durchgeführt wurde, erhielt man bei der Aufarbeitung ein Gemisch von Krystallen und einem Öl. Man saugte die Krystalle ab, wusch sie mit wenig Äther und krystallisierte sie dann aus Benzin um.

Derbe, glänzende, durchsichtige Prismen; daneben auch schillernde Blättchen. Schmp.: 150—151°. In den gebräuchlichen organischen Mitteln außer Leichtbenzin leicht löslich. Schwer löslich in konzentrierter Salzsäure.

0,1057 g gaben 0,0965 g AgJ.

Berechnet für $C_8H_7N_2J$:		Gefunden:
J	49,2	49,3 %.

Durch $^1/_2$ stündiges Kochen mit Eisessig und Zinkstaub wurde aus dem Körper das Jod herausgenommen. Das Reduktionsprodukt gab mit Pikrinsäure ein bei 165—167° schmelzendes Salz, das sich als das Pikrat des 2-Methyl-indazols erwies.

1-Methyl-3-jod-indazol. Das von den Krystallen abgetrennte Öl lieferte bei der Reduktion ein Produkt, aus dem neben einer geringen Menge des eben erwähnten Pikrats reichlich 1-Methyl-indazol-pikrat gewonnen wurde. Das Öl bestand also der Hauptsache nach aus der 1-Verbindung.

1,2-Dimethyl-3-jod-indazolium-jodid. Durch zehnstündiges Erhitzen von 2-Methyl-3-jod-indazol mit der dreifachen Gewichtsmenge Jodmethyl im Rohr auf 100° erhielt man bräunliche Krystalle, die man nach dem Waschen mit Aceton und Äther aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisierte. Die nunmehr farblose Substanz schmolz bei 220°. Die Ausbeute betrug 90% der Theorie.

Zur Bestimmung des ionogen gebundenen Jods versetzte man die wäßrige Lösung des Jodids mit Pikrinsäure und fällte aus dem Filtrat vom Niederschlag das Jod mit Silbernitrat.

0,1132 g gaben 0,0671 g AgJ.

Berechnet für $(C_9H_{10}N_2J)J$:		Gefunden:
J	31,7	32,0%.

Bei der trockenen Destillation des Jodids erhielt man ein gelbes Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Bei der Reduktion lieferte es ausschließlich 1-Methyl-indazol; bei der Abspaltung von Jodmethyl war demnach 1-Methyl-3-jod-indazol entstanden.

IV. Brom-derivate des 5-Methyl-indazols.

2,5-Dimethyl-3-brom-indazol. Ein Versuch, das 5-Methyl-3-brom-indazol[1]) durch Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° zu methylieren, mißlang, denn man erhielt als einziges Reaktionsprodukt 2,5-Dimethyl-indazol, das an seinem bei 197—198° schmelzenden Pikrat erkannt wurde. Das Ausgangsmaterial war also nicht nur methyliert, sondern gleichzeitig durch den entstehenden Jodwasserstoff reduziert worden.

[1]) Ber. 55, 1168 (1922).

Bei einem zweiten Versuch schüttelte man eine Lösung des Methyl-brom-indazols in der 50 fachen Menge 2 n-Natronlauge so lange mit Dimethylsulfat, bis alles alkaliunlöslich geworden war. Das halb feste, halb ölige Reaktionsgemisch behandelte man in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure. In großer Verdünnung schied sich nichts ab; nach genügendem Einengen fiel ein Pikrat aus, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol konstant bei 153—154° schmolz. Der Körper bildet gelbe, glänzende, flache Nadeln und ist in Äther und Aceton sehr leicht löslich, in kaltem Methyl- und Äthylalkohol ziemlich schwer.

Ein isomeres Pikrat wurde nicht gefunden.

Das aus dem Pikrat durch Natronlauge in Freiheit gesetzte 2,5-Dimethyl-3-brom-indazol wurde aus verdünntem Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisiert.

Weiße Nädelchen vom Schmp. 127—128°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, jedoch schwer in Ligroin.

0,0907 g verbrauchten 4,05 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_9H_9N_2Br$:		Gefunden:
Br	35,5	35,7 %.

Ein Methylierungsversuch mit Jodmethyl und Natriummethylat verlief in derselben Weise, wie der eben beschriebene. Die Konstitution des Körpers ergab sich daraus, daß er auch entstand, als man 2,5-Dimethyl-indazol in Eisessig mit der äquimolekularen Menge Brom einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen ließ.

Da die Ausbeute an 2,5-Dimethyl-3-brom-indazol sehr mäßig war — es wurden durchschnittlich nur 30—35 % der Theorie an Pikrat erhalten —, vermutete man trotz des Fehlens eines zweiten Pikrats in der Mutterlauge das isomere 1,5-Derivat, zumal bei der Alkylierung von Indazolen in Gegenwart von Alkali regelmäßig 1- und 2-Derivate nebeneinander entstehen. Um das vermißte 1,5-Dimethyl-3-brom-indazol kennen zu lernen, ließ man auf eine Lösung von 1,5-Dimethyl-indazol in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur Brom einwirken. Schweflige Säure fällte alsdann ein schwach gelblich gefärbtes Öl, das sich nicht mit Pikrinsäure verband. Von einer näheren Charakterisierung der Substanz mußte leider abgesehen werden,

da nur wenig von ihr zur Verfügung stand. Es unterliegt aber keinem Zweifel, daß in dem Öl der gesuchte Körper vorlag, und daß er mit dem öligen Produkt identisch war, das bei der Methylierung des 5-Methyl-3-brom-indazols neben der Verbindung vom Schmp. 127—128° auftrat.

1,2,5-Trimethyl-3-brom-indazolium-jodid. Wurde durch mehrstündiges Erhitzen von 2,5-Dimethyl-3-brom-indazol mit der vierfachen Menge Jodmethyl im Rohr auf 100° erhalten und durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt.

Glänzende, weiße Nädelchen, die bei 221° unter Zersetzung schmelzen.

0,1055 g gaben 0,0679 g AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2BrJ$:		Gefunden:
J	34,6	34,8 %.

Als man den Körper über seinen Schmelzpunkt erhitzte, erhielt man neben Jodmethyl ein Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte und in ätherischer Lösung das Pikrat vom Schmp. 153—154° lieferte. Daraus ist zu schließen, daß das ölige Spaltungsprodukt aus einem Gemisch von 1,5- und 2,5-Dimethyl-3-brom-indazol bestand.